

SÉRIE A, N° 1353

N° D'ORDRE :

2217

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

François DUPRÉ LA TOUR

1^{re} THÈSE. — ÉTUDE AUX RAYONS X DU POLYMORPHISME DES
ACIDES SATURÉS NORMAUX DE LA SÉRIE GRASSE.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 21 Juin 1932 devant la Commission d'examen.

MM. JEAN PERRIN..... *Président.*

COTTON.....

MAUGUIN.....

MAURICE DE BROGLIE.

} *Examineurs.*

PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1932

SÉRIE A, N° 1353

N° D'ORDRE :

2217

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

François DUPRÉ LA TOUR

1^{re} THÈSE. — ÉTUDE AUX RAYONS X DU POLYMORPHISME DES
ACIDES SATURÉS NORMAUX DE LA SÉRIE GRASSE.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le **Juin 1932** devant la Commission d'examen.

MM. JEAN PERRIN..... *Président.*

COTTON.....

MAUGUIN.....

MAURICE DE BROGLIE.

} *Examineurs.*

PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1932

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

MM.

Doyen..... C. MAURAIN, *Professeur*, Physique du globe.

Doyen honoraire.... M. MOLLIARD.

Profess. honoraires... { H. LE CHATELIER. A. LEDUC.
H. LEBESGUE. EMILE PICARD.
A. FERNBACH. RÉMY PERRIER.

E. GOURSAT..... Analyse supérieure et algèbre supér.
P. JANET..... Electrotechnique générale.
F. WALLERANT... Minéralogie.
P. PAINLEVÉ..... Mécanique anal. et mécanique céleste.
M. CAULLERY..... Zoologie (Evolution des êtres organisés)
EMILE BOREL..... Calcul des probabilités et phys. mathém.
H. ABRAHAM..... Physique.
M. MOLLIARD..... Physiologie végétale.
E. CARTAN..... Géométrie supérieure.
GABRIEL BERTRAND Chimie biologique.
JEAN PERRIN..... Chimie physique.
L. LAPICQUE..... Physiologie générale.
M^{me} P. CURIE..... Physique générale et radioactivité.
G. URBAIN..... Chimie générale.
L. MARCHIS..... Aviation.
E. VESSIOT..... Théorie des fonctions et théorie des transformations.
A. COTTON..... Physique générale.
J. DRACH..... Application de l'analyse à la géométrie.
CHARLES FABRY... Physique.
R. LESPIEAU..... Théories chimiques.
P. PORTIER..... Physiologie comparée.
CHARLES PÉREZ... Zoologie.
E. BLAISE..... Chimie organique.
P.-A. DANGEARD.. Botanique.
LÉON BERTRAND... Géolog. structurale et géolog. appliquée.
E. RABAUD..... Biologie expérimentale.
G. JULIA..... Calcul différentiel et calcul intégral.
PAUL MONTEL..... Mécanique rationnelle.
V. AUGER..... Chimie appliquée.
P. WINTREBERT.. Anatomie et histologie comparées.
O. DUBOSQ..... Biologie maritime.
EUGÈNE BLOCH... Physique théorique et phys. céleste.
N..... Etude des combustibles.
L. LUTAUD..... Géogr. physique et géol. dynamique.
HENRI VILLAT... Mécanique des fluides et applications.
CH. JACOB..... Géologie.
P. PASCAL..... Chimie minérale.
LÉON BRILLOUIN.. Théories physiques.
E. ESCLANGON... Astronomie.
H. BENARD..... Mécanique expérimentale des fluides.
C. MAUGUIN..... Minéralogie.
L. BLAIRINGHEM.. Botanique.
A. GUILLIERMOND. Botanique (P. C. N.).
A. DENJOY..... Mathématiques générales.
A. DUFOUR..... Physique (P. C. N.).
H. BÉGHIN..... Mécanique physique et expérimentale.

Professeurs

E. PÉCHARD..... Chimie (Ens. P. C. N.)
A. GUILLET..... Physique.
M. GUICHARD..... Chimie minérale.
A. MICHEL-LEVY Pétrographie.
A. DEREIMS..... Géologie.
H. MOUTON..... Chimie physique.
L. DUNOYER..... Optique appliquée.
M. JAVILLIER... Chimie biologique.
ROBERT-LEVY... Zoologie.
A. DEBIERNE... Radioactivité.
E. DARMOIS..... Physique.
G. BRUHAT..... Physique.
F. PICARD..... Zool. (Év. êtres org.)
L. JOLEAUD..... Paléontologie.
M. FRECHET... Calcul des probabilités et phys. math.

M^{me} RAMART-LUCAS Chimie organique.
FOCH..... Méc. expér. des fluides.
PAUTHENIER..... Physique (P. C. N.).
VILLEY..... Méc. phys. et expér.
De BROGLIE..... Théories physiques.
LABROUSTE..... Physique du Globe.
FREUNDLER..... Chimie (P. C. N.).
PRENANT..... Zoologie.
P. JOB..... Chimie générale.
CHRETIEN..... Optique appliquée.
G. BOHN..... Zoologie (P. C. N.).
BOURGUEL..... Chimie (P. C. N.).
R. COMBES..... Sc. Natur. (P. C. N.).
GARNIER..... Mécanique Rationnelle.

Secrétaire.....
Secrétaire honoraire...

A. PACAUD
D. TOMBECK



A Monsieur MAURICE DE BROGLIE

Membre de l'Institut

*Hommage de respectueuse
et profonde reconnaissance.*



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41552606_0061

ÉTUDE AUX RAYONS X DU POLYMORPHISME DES ACIDES SATURÉS NORMAUX DE LA SÉRIE GRASSE

Par M. F. DUPRÉ LA TOUR

CHAPITRE PREMIER

Introduction

Voici longtemps déjà que les acides gras et leurs dérivés occupent, dans les recherches de physique moléculaire, une place importante. Ils peuvent, en effet, s'étendre en lames minces, dont l'épaisseur est voisine des dimensions des molécules; et cette propriété a servi de point de départ à toute une série d'expériences et d'études. Les travaux de Langmuir, Marcelin, Devaux, sur les couches monomoléculaires à la surface de l'eau, ceux de Perrin, Wells, sur les bulles de savon, sont aujourd'hui classiques; et l'on n'a cessé d'avancer depuis dans la voie qu'ils avaient ouverte.

Toutes ces recherches ont montré que dans une lame mince d'un corps gras, l'axe des longues molécules *s'oriente*, c'est-à-dire s'incline d'un angle déterminé, variable avec les conditions expérimentales, sur la surface. On explique ce phénomène par la présence de terminaisons « actives » dans les molécules (COOH dans un acide gras) et par les relations (affinité chimique par exemple) qui peuvent intervenir entre

ces radicaux actifs et le milieu extérieur, support ou atmosphère (Langmuir).

Si plusieurs feuillets de molécules orientées peuvent se superposer en couches solides plus épaisses, la structure stratifiée de ces lames ne sera pas sans analogie avec la structure réticulaire d'un cristal. Dans l'une comme dans l'autre, les atomes identiques seront groupés suivant des plans parallèles, et l'on retrouvera entre deux plans de même densité électronique moyenne une distance uniforme, qui définira le réseau. Les rayons X pourront être diffractés par la couche « orientée » comme par un cristal.

C'est précisément ce qui arrive pour des lames convenablement préparées d'acides gras, de paraffines et de beaucoup d'autres composés organiques, en sorte que « une classe immense de corps ne présentant pas l'état cristallin parfait a pu devenir justiciable des méthodes spectrographiques par rayons X... » ⁽¹⁾.

Premiers travaux sur les monoacides « orientés ». — Une étude de M. de Broglie et Friedel ⁽²⁾ sur les savons « smectiques » de l'acide oléique fut le premier chaînon de cette longue suite de recherches. Ils trouvèrent aux rayons X une distance réticulaire correspondant à la longueur de la chaîne carbonée de l'acide oléique.

Mais ce fut A. Müller qui mit au point la spectrographie des couches minces « orientées ». Il l'appliqua d'abord aux acides gras saturés de C¹⁰ à C²². Une petite quantité de substance était fondue, puis étendue sur une lamelle de verre, et l'ensemble examiné par la méthode du cristal tournant. L'épaisseur totale de la couche d'acide atteignait 0,1 à 0,2 mm. ⁽³⁾.

⁽¹⁾ J. J. TRILLAT, *Thèse*, Masson, 1926.

⁽²⁾ M. DE BROGLIE et E. FRIEDEL, *C. R.*, **176**, 738 (1923).

⁽³⁾ MÜLLER, *Trans. Chem. Soc.*, **123**, 2043 (1923); MÜLLER et SHEARER, *Ibid.*, 3156.

Ces diagrammes de cristal tournant, obtenus avec les films d'acides gras orientés, offrent un aspect caractéristique. Assez proches de la trace du faisceau direct, on trouve des raies fines, semblables aux franges d'ordres successifs que l'on obtient avec un cristal de sel gemme par exemple. Ces raies fines sont produites, dans un spectre d'acide gras orienté, par les couches stratifiées qui se forment au voisinage immédiat du support ⁽¹⁾. La période de stratification mesurée par la distance de ces franges au faisceau direct est relativement considérable : elle correspond à la grande longueur des chaînes carbonées. Le reste de l'acide, accumulé en masse confuse au-dessus des plans réticulaires réguliers, produit une diffraction de poudre microcristalline, et l'on trouve des anneaux diffus de Debye et Scherrer, assez loin de la frange centrale par rapport aux raies fines dont nous avons parlé.

L'important résultat de ces travaux fut de mettre en évidence un *accroissement régulier* de la distance réticulaire des couches orientées *avec le nombre d'atomes de carbone* des molécules. Ce fait, établi par Müller et Shearer, fut confirmé pour les acides inférieurs, liquides à la température ordinaire, et étendu à une multitude de longues chaînes carbonées : éthers, savons, carbures saturés, cétones et même composés cycliques (Gibbs, Müller, Shearer, Saville, Piper).

Un pas nouveau fut franchi dans la connaissance de ces réseaux lorsque Gibbs puis Müller établirent que les microcristaux orientés des acides gras étaient constitués par de petits *prismes monocliniques*, dont l'arête la plus longue serait inclinée sur le plan d'orientation d'une soixantaine de degrés. Müller montra même que dans ces petits cristaux

(1) Comme nous l'expliquerons plus loin, les franges d'ordres successifs de ces diagrammes ont une intensité alternativement forte et faible.

l'arête allongée coïncidait sensiblement avec l'axe de la chaîne carbonée. Celle-ci était donc inclinée d'un angle connu sur la normale aux plans réticulaires, et l'on pouvait calculer sa longueur exacte.

Ainsi s'expliquait la structure stratifiée des couches orientées : les extrémités des cellules microcristallines — celles des molécules par conséquent, — se placent dans des plans parallèles équidistants à partir de la surface du support, et permettent la diffraction des rayons X suivant la loi de Bragg.

Muni de ces données, l'on chercha une représentation complète de la molécule d'acide gras. Le « diamètre atomique » généralement admis pour le carbone ($1,54 \text{ \AA}$), ne permet pas d'imaginer une chaîne formée d'atomes empilés suivant un axe unique : sa longueur totale serait notablement supérieure à celle que fournissent les mesures. On supposa donc que ces atomes étaient disposés en zig-zag régulier, ou en spirale, de part et d'autre d'un axe parallèle à l'arête la plus longue du prisme monoclinique.

Cette idée d'une structure en zig-zag n'est pas neuve. Langmuir, en 1917, la proposait déjà, et d'autres, comme Pauly, Stark, Nekrassow y cherchaient l'explication de l'alternance bien connue des propriétés physiques, des termes pairs aux impairs. Dans ce schéma, en effet, les atomes ou groupes d'atomes terminaux se trouvent, par rapport à l'axe de la chaîne, de côtés différents ou du même côté, suivant que le numéro d'ordre est pair ou impair.

Reprenant les travaux des auteurs anglais, J. J. Trillat ⁽¹⁾ apporta au problème une précision nouvelle. Müller n'avait étudié que des acides à nombre *pair* d'atomes de carbone, et, d'une chaîne à la suivante, avait mesuré un accroissement de longueur de $1 \text{ \AA}$. En y ajoutant l'étude d'un nombre

(1) *Thèse*, Masson, 1926. On trouvera dans cet ouvrage les références de détail concernant les travaux antérieurs.

important d'acides *impairs*, Trillat montra que les deux séries se refusent, sur ce point aussi, à une assimilation parfaite. Si l'on porte sur un graphique le nombre d'atomes de carbone en abscisse, et les distances réticulaires en ordonnée, — ces distances, nous l'avons vu, sont proportionnelles aux longueurs des molécules correspondantes, — les points représentatifs des acides pairs se placent sur une droite, ceux des acides impairs sur une autre droite, inclinée sur la première d'un certain angle. La pente de la « droite paire », correspond, pour la molécule, à un allongement de $1,07 \text{ \AA}$, et celle de la « droite impaire », à un allongement de $1,22 \text{ \AA}$ par atome de carbone. Les deux droites se coupent en un point dont l'abscisse correspond à 7 atomes de carbone environ.

Pour interpréter cette différence constante, Trillat suppose que le type de chaîne n'est pas modifié, mais que l'angle de la molécule entière avec le plan d'orientation n'a pas la même valeur, la molécule « paire » étant la plus inclinée sur ce plan. Malheureusement, l'étude de cristaux bien formés des termes impairs, qui pourrait seule confirmer l'hypothèse, n'a pas encore été réalisée.

Une autre préoccupation des physiciens, à cette époque ⁽¹⁾, fut d'expliquer par le calcul une particularité constamment remarquée dans les diagrammes de monoacides : les franges d'ordre pair sont affaiblies de façon notable par rapport aux franges d'ordre impair. L'on montra que ce phénomène pouvait s'expliquer par l'alternance de plans à densité électronique anormalement forte, avec des plans à densité électronique anormalement faible dans un milieu supposé homogène de densité moyenne. L'interprétation physique de ce calcul était déjà connue : les molécules d'acide gras se groupent deux à deux par leurs CH_3 terminaux ; on rencontre donc alternativement, en suivant la normale aux

(1) L. DE BROGLIE et TRILLAT, *C. R.*, 1925, p. 1425.

couches orientées, un plan séparant des groupes CH^3 et un plan contenant des radicaux COOH — la densité électronique étant plus faible dans le premier cas que dans le second ⁽¹⁾.

L'étude aux rayons X des acides gras a été poursuivie, non seulement sur les couches orientées, mais sur des cristaux entiers pour l'acide stéarique (Müller) ⁽²⁾ et l'acide laurique (Brill et Meyer) ⁽³⁾.

L'étude du polymorphisme des monoacides à longue chaîne. — Les recherches qui se multipliaient autour des acides gras « orientés » mirent bientôt en lumière un fait nouveau : certains diagrammes indiquaient pour un même acide *deux* périodes de stratification qui différaient d'environ 10 o/o. Parfois *trois* ou même *quatre* distances purent être mesurées, que l'on désigna par les lettres A, B, C, D — B et C étant les plus fréquentes.

Le premier travail en ce sens est celui de Piper, Malkin et Austin sur les acides saturés pairs de C^{12} à C^{24} ⁽⁴⁾. Ces auteurs trouvent deux « formes » ⁽⁵⁾ principales, B et C, et, pour les acides myristique, palmitique et stéarique, une troisième forme A. Les formes A et B se manifestent dans les couches minces orientées par *pression*, la forme C de préférence quand on produit l'orientation par *fusion*.

J. Thibaud décela en janvier 1927 ⁽⁶⁾ une *influence de la*

⁽¹⁾ Cette théorie est impuissante à expliquer le fait qu'après un certain nombre de maxima d'ordre impair, les ordres pairs deviennent à leur tour plus intenses. Müller, Shearer, Prins et Coster ont proposé d'autres essais théoriques. La difficulté vient de l'ignorance où nous sommes de la distribution électronique vraie le long de l'axe de la molécule.

⁽²⁾ *Proc. Roy. Soc., A*, **114**, p. 542 (1927).

⁽³⁾ *Z. für Kryst.*, **67**, 1928, p. 570.

⁽⁴⁾ *J. Chem. Soc.*, p. 2310 (1926).

⁽⁵⁾ Il s'agit bien en effet de formes cristallines différentes. La suite de ce travail montrera la légitimité de cette dénomination.

⁽⁶⁾ *C. R.*, **184**, 1927, pp. 24 et 96.

température sur la présence de ces variétés différentes : l'épaisseur des strates d'acide stéarique, formées par évaporation d'une solution, passe, lorsqu'on les chauffe, de 43,95 à 39,9 Å, c'est-à-dire de la forme B à la forme C.

G. M. de Boër a retrouvé des résultats analogues avec la série des acides saturés impairs de C^{11} à C^{17} : il observe deux formes principales, qu'il appelle α et β , la forme β pouvant elle-même se présenter sous deux modifications différentes β_1 et β_2 .

La forme β est stable à basse température, α au contraire à température plus élevée. En utilisant un dispositif spectrographique à thermostat, il a trouvé une *température de transition* pour laquelle la forme β se transforme en α . La transition inverse, $\alpha \rightarrow \beta$, se produit aussi spontanément lorsqu'on laisse décroître la température.

TABLEAU I (G. M. de Boër)

Acides	Point de fusion	Température de transition	Épaisseur des strates		
			A basse température		A haute température
			Forme β_1	Forme β_2	Forme α
$C^{11}H^{22}O^2$	28°2	17°	30,1 Å		25,4 Å
$C^{13}H^{26}O^2$	41°2	32°	35,1	31,5 Å	29,8
$C^{13}H^{30}O^2$	52°1	44°	39,7	35,9	34,4
$C^{17}H^{34}O^2$	60°6	54°		40,2	38,7

G. M. de Boër obtint avec l'acide palmitique une transition analogue. Il partait d'une couche mince orientée qui, à température ordinaire, présentait un mélange de trois formes : $A = 41,2$; $B = 39,5$, $C = 35,8$ Å. En maintenant cette préparation à 45° pendant trois heures, il observa la disparition des raies B et le renforcement des raies C ; à 50°, les raies A avaient à leur tour disparu. Sous ce nouvel état, la préparation parut stabilisée : ni en chauffant à 59°, ni en lais-

sant refroidir à température ordinaire, G. M. de Boër n'observa de changement nouveau ⁽¹⁾.

De ces premiers travaux, il résulte que les points représentant les périodes de stratification des acides gras en fonction du nombre d'atomes de carbone ne peuvent plus se ranger sur deux droites seulement, la droite « paire » et la droite « impaire », comme on l'avait cru d'abord, mais qu'il

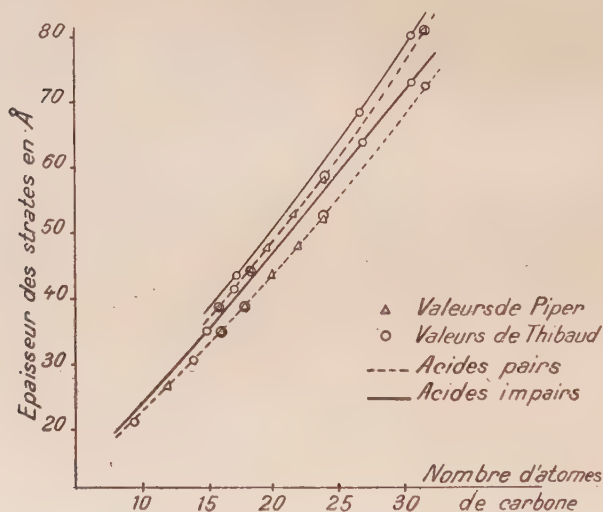


Fig. 1. — Polymorphisme des acides gras « orientés » (J. Thibaud).

faut les distribuer sur *quatre* droites principales, chacune des précédentes se trouvant dédoublée par le polymorphisme (nous n'envisageons que les formes B et C, les plus fréquentes).

Des considérations sur les petites distances réticulaires permirent ensuite à J. Thibaud ⁽²⁾ de supposer que la struc-

⁽¹⁾ *Nature*, 119, 1927, pp. 8 et 634.

⁽²⁾ *Nature*, 11 juin 1927; *Réunion Intern. de Chimie Physique*, Paris, oct. 1928, p. 410. Thibaud trouve deux formes principales, B et C. A est rare.

ture de la chaîne carbonée demeurerait la même, de la forme B à la forme C. Cette similitude admise, la distance différente des plans réflecteurs doit correspondre à une *inclinaison variable* des molécules sur le plan d'orientation. Nous avons vu déjà que l'angle des molécules à nombre pair d'atomes de carbone diffère de l'angle des molécules à nombre impair : il doit donc exister quatre inclinaisons différentes, sur le plan d'orientation, pour l'axe des chaînes carbonées d'acides gras.

Thibaud les calcule à partir de la « pente » des droites qui représentent la variation d'épaisseur des strates en fonction du nombre d'atomes de carbone de la chaîne. Pour l'addition d'un atome de carbone, les accroissements d'épaisseur sont les suivants : 1,21 Å (B, série paire); 1,10 Å (C, série paire); 1,33 Å (B, série impaire); 1,15 Å (C, série impaire). Les angles correspondants des molécules avec le plan de base seraient respectivement : $58^{\circ}30'$; $47^{\circ}45'$; $69^{\circ}30'$; 54° .

Enfin la mesure des périodes de stratification a été reprise en 1930 par Francis, Piper et Malkin ⁽¹⁾, pour tous les termes supérieurs de la série des monoacides saturés. Ces auteurs trouvent deux formes principales, B et C. Deux autres : A et D, ne paraissent qu'exceptionnellement.

Ce travail a été fait sur des acides purs de synthèse. Il semble en effet qu'il suffise de petites quantités d'impuretés pour faire varier de façon appréciable l'épaisseur des strates dans les formes B et C. Les auteurs attribuent à l'emploi d'acides insuffisamment purifiés les résultats légèrement divergents trouvés avant eux. Ainsi les mesures aux rayons X, jointes à l'observation du point de fusion — aucun de ces deux critères n'étant par lui-même convaincant — deviendraient pour un échantillon donné une preuve nécessaire et suffisante de pureté.

(1) *Proc. Roy. Soc., A*, 128, p. 214.

Francis, Piper et Malkin ont encore étudié les couches orientées des *mélanges* d'acides purs. Ils ont observé notamment que pour des acides donnés, l'épaisseur des strates varie de façon continue avec la composition centésimale du mélange. On retrouve encore, pour ces couches mixtes, le polymorphisme.

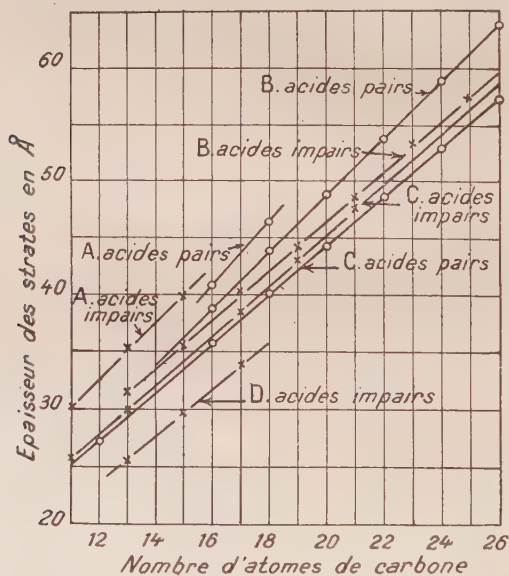


Fig. 2. — Stratification multiple des monoacides (Piper, Malkin et Austin).

Etude des diacides normaux. — Quand aux diacides saturés normaux, homologues des acides oxalique, malonique et succinique, on peut les « orienter » ⁽¹⁾ par les mêmes procédés que les monoacides. Les périodes de stratification ont été mesurées aux rayons X par Trillat ⁽²⁾, A. R. Normand,

⁽¹⁾ Les premiers termes s'orientent assez mal.

⁽²⁾ Thèse, Paris, 1926.

J. D. M. Ross et E. Henderson ⁽¹⁾ et par E. Henderson ⁽²⁾, sur les acides et certains de leurs éthers mono et diéthyliques. La courbe représentant la variation de l'épaisseur des strates en fonction du nombre d'atomes de carbone se réduit, aux erreurs près d'expérience, à une droite, comme pour toutes les chaînes carbonées analogues. Il semble que les termes impairs se placent sur une droite parallèle à celle

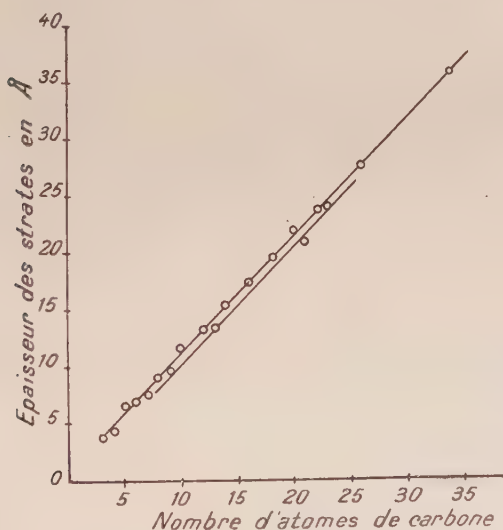


Fig. 3. — Epaisseur des strates dans les diacides ⁽³⁾.

des termes pairs, légèrement déportée vers les faibles épaisseurs.

Lorsque l'on compare les deux réseaux de droites reproduits ci-dessus (fig. 2 et 3), une remarque s'impose : la

⁽¹⁾ *Journ. chem. Soc. London*, 1926, p. 2632.

⁽²⁾ *Proc. Roy. Soc. Edinburgh*, 48, p. 20 (1928).

⁽³⁾ Ce diagramme est emprunté à un article d'ensemble de F. HALLE (*Kolloid Zeits.*, 56, p. 90, 1931) sur la question des orientations et cristaux de composés organiques à longue chaîne.

période de stratification, pour un même nombre d'atomes de carbone, est en gros deux fois plus forte chez les monoacides. Dans les diacides en effet, nous n'observons plus l'alternance des plans réflecteurs formés de groupes CH^3 et de groupes COOH , qui double l'épaisseur des strates dans les monoacides.

Outre les couches microcristallines orientées, l'on a pu étudier les « cristaux uniques » des diacides, plus faciles à obtenir que ceux des monoacides. Miss K. Yardley ⁽¹⁾ a fait l'étude complète de l'acide succinique. W. A. Caspari ⁽²⁾ a poursuivi ces recherches dans la même série, de l'acide en C^6 (adipique) à l'acide en C^{18} , sauf pour quelques termes intermédiaires. Il existe, ici encore, une série paire et une série impaire : de l'une à l'autre les angles monocliniques varient, — tous ces corps appartiennent en effet au même système cristallin ; quant au nombre de molécules par cellule élémentaire, il est de deux pour les acides pairs, de quatre pour les impairs. L'auteur attribue de ce fait aux acides impairs une structure moins compacte, ce qui expliquerait leur point de fusion légèrement inférieur.

Le même auteur a signalé pour l'acide azélaïque un cas de dimorphisme ; les deux formes cristallines se conserveraient à température ordinaire ⁽³⁾.

En ces derniers mois, J. J. Trillat et A. Nowakowski ⁽⁴⁾ ont étudié par la méthode de la « goutte tangente » ⁽⁵⁾ l'orientation de pellicules minces des acides saturés normaux. Ils signalent deux périodes de stratification différentes pour chacun des acides azélaïque et sébacique (diacides en C^9 et C^{10}).

Ces études d'orientation et de structure cristalline de corps

⁽¹⁾ *Proc. Roy. Soc., A*, 105, p. 451 (1924).

⁽²⁾ *Journ. Chem. Soc.*, 1928, p. 3235.

⁽³⁾ *Ibid.*, 1929, p. 2709.

⁽⁴⁾ *Ann. de Phys.*, 45, 1931, p. 455.

⁽⁵⁾ *Journ. de Phys.*, janv. 1929.

organiques à chaîne carbonée ne sont d'ailleurs pas limitées aux acides auxquels nous avons borné notre attention. Elles s'étendent aux acides non saturés, aux carbures normaux, aux éthers, cétones, sels métalliques, etc. On a même retrouvé pour certaines séries (paraffines) un polymorphisme.

De cette revue rapide nous pouvons conclure que si la question des acides gras, de leurs orientations et de leurs cristaux, a suscité depuis plusieurs années d'importantes recherches, un travail d'ensemble restait à faire concernant le polymorphisme. Préciser, pour les monoacides à nombre pair d'atomes de carbone, l'influence de la température et mesurer les points de transition, suivre les transformations polymorphiques dans les cristaux entiers, puis étudier du même point de vue la série encore inexplorée des diacides : telle est la tâche que nous avons entreprise, sur le conseil de M. Thibaud, au laboratoire de M. de Broglie.

1. Sur les *monoacides à longue chaîne* nous avons repris et complété les travaux antérieurs de de Boër, Thibaud, etc.

2. Pour chacun des *acides malonique, succinique et glutarique*, nous avons isolé à température élevée une forme cristalline nouvelle, et nous avons fait l'étude comparative des deux formes

3. Enfin nous avons trouvé que les *diacides supérieurs à nombre impair d'atomes de carbone* présentaient un dimorphisme analogue.

Ces trois séries d'études sur le même phénomène sont assez différentes dans leurs méthodes et leurs résultats : nous les exposerons en trois chapitres différents.

CHAPITRE II

Le polymorphisme des monoacides saturés à longue chaîne ⁽¹⁾.

Nos recherches ont porté d'abord sur le polymorphisme des monoacides à longue chaîne. Ces corps présentent en effet, lorsqu'on les « oriente » en couche mince, des périodes différentes de stratification, qui ont été mesurées par les auteurs dont nous avons résumé les travaux. Nous avons repris et continué leurs études, en précisant l'influence prépondérante de la température sur la conservation des variétés diverses, et la relation qui unit le polymorphisme des couches minces orientées à celui des cristaux bien formés.

I. — Le polymorphisme des couches minces orientées.

1. Le phénomène fondamental. — Une couche d'acide gras orienté sur une lamelle de verre, examinée aux rayons X dans un thermostat à des températures croissantes, fournit successivement *deux spectres de diffraction* correspondant à *deux formes cristallines* β et α ⁽²⁾ : le passage du premier système de franges au second se fait à une température définie, le *point de transition*.

⁽¹⁾ J. THIBAUD et F. DUPRÉ LA TOUR, *Comptes Rendus*, **190**, p. 915; **191**, p. 200.

⁽²⁾ Sur ces notations, voir p. 19, n. 1. Sur l'existence d'une troisième forme, voir l'Appendice à la fin de cet ouvrage.

Nous avons mesuré l'épaisseur des strates et déterminé le point de transition pour un certain nombre d'acides à nombre pair d'atomes de carbone : les acides *laurique* (C^{12}), *myristique* (C^{14}), *palmitique* (C^{16}), *stéarique* (C^{18}) et pour un acide impair, l'acide *cérotique* (C^{27}).

2. Le détail de la méthode. — Il existe, pour *orienter* une couche mince d'acide gras, trois méthodes principales : l'évaporation d'une solution par exemple dans l'éther, la simple pression de l'acide à l'état pulvérulent sur le support, enfin la fusion suivie d'une lente solidification. Nous avons employé presque exclusivement la première dans nos recherches.

On peut étudier le film ainsi formé en faisant osciller le support — une lamelle de verre par exemple — devant un faisceau de rayons X, comme on ferait d'un cristal de sel gemme. Nous avons préféré une méthode plus simple, qui dispense d'un dispositif d'oscillation. Lorsqu'un cristal peut se plier sans rompre la continuité de ses plans réticulaires, — c'est le cas, par exemple, du mica, — il suffit de présenter au faisceau X le *cristal courbé* dans une position convenable pour obtenir à la fois, sans oscillation, la série continue des angles d'incidence, et par suite les ordres successifs de diffraction. Cette méthode, employée d'abord avec succès pour le mica par M. de Broglie, a été reprise, pour les films d'acides gras, par J. Thibaud ⁽¹⁾. Nous l'avons adoptée dans notre étude. Le support, en aluminium par exemple, affecte la forme d'un cylindre convexe ou concave d'axe horizontal que l'on place devant le faisceau de rayons X. Celui-ci s'étale en une bande mince que vient couper le cylindre en sa partie supérieure (fig. 4). Le rayon du cylindre, l'ouverture angulaire et l'orientation de la portion utilisée, doivent être

(1) J. THIBAUD, *Les rayons X*, A. Colin, 1930, p. 182.

calculés suivant les angles des rayons diffractés que l'on désire enregistrer ⁽¹⁾. On forme la couche mince sur le cylindre en y faisant évaporer quelques gouttes d'une solution de l'acide dans l'éther.

Les *franges de diffraction* revêtent sur la plaque la forme de traits fins, parallèles aux fentes collimatrices et aux génératrices du support. L'épaisseur des strates étudiées est relativement considérable (30 à 60 Å); aussi les franges des ordres successifs sont très serrées, celles d'ordre pair étant

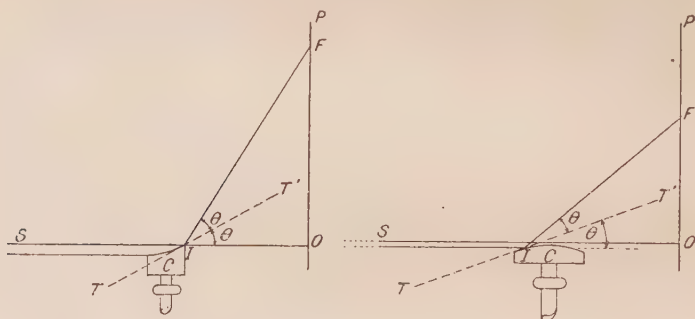


Fig. 4. — Diffraction des rayons X par des couches minces orientées sur des surfaces cylindriques.

toujours affaiblies, comme nous l'avons indiqué au chapitre précédent. Pour faire une mesure sur le cliché, on utilise comme origine la partie inférieure de la tache centrale, en tenant compte de la position, sur le cylindre, de la génératrice où s'est produite la diffraction.

(1) Il est bon de s'assurer, par une pose préalable plus longue que toutes celles qu'on aura ensuite à réaliser, que le support ne produit pas, à lui tout seul, une diffraction. En fait, dans ces expériences sur de longues chaînes carbonées, la diffraction du support par exemple d'aluminium, se trouve à une distance angulaire considérable des spectres étudiés et s'en distingue toujours par l'aspect général.

3. Les appareils. — *Le spectrographe à thermostat* est représenté sur la figure 5 ; il est identique à l'appareil décrit par J. Thibaud ⁽¹⁾.

La base en est formée par une plaque de bronze épaisse et bien dressée, portée par un pied qui permet de l'élever au niveau convenable, devant l'ampoule à rayons X. D'un côté l'on fixe un tube de 5 cm. de longueur, qui porte à chaque

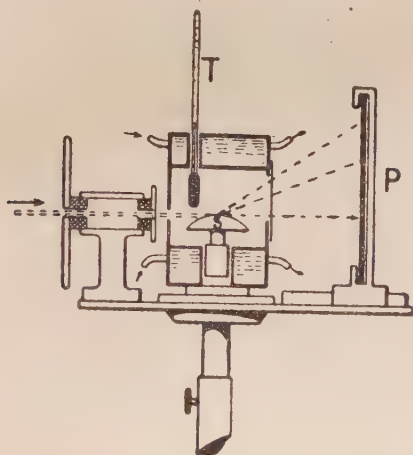


Fig. 5. — Spectrographe à thermostat pour l'étude des couches orientées.

extrémité dans un disque de plomb, une fente collimatrice horizontale. Ces fentes délimitent un faisceau étroit (1 mm. sur 15) parmi les rayons qui sortent d'un tube à rayons X à anticathode de cuivre ⁽²⁾. Un filtre de nickel de 1/100^e de mm. sur la première fente collimatrice, absorbe la radiation $K\beta$.

(1) J. THIBAUD, *ibid.*

(2) C'est un tube Siemens scellé, à deux fenêtres de Lindemann permettant deux poses simultanées. Le fonctionnement normal du tube est, en tension constante, à 10 mA sous 30 à 35 KV.

On opère ainsi avec le rayonnement monochromatique $K\alpha$, $\lambda = 1,5386 \text{ \AA}$.

A la suite du collimateur est disposé le *thermostat*. Il se compose d'un cylindre vertical en laiton mince, fermé à ses extrémités supérieure et inférieure par une double paroi où l'on peut faire circuler de l'eau chaude. Dans la chambre centrale se loge le support de la couche mince en expérience. Deux fenêtres, percées dans le laiton et fermées par une feuille mince de cellophane, permettent l'entrée du faisceau et la sortie des rayons diffractés. La double enceinte, au-dessus et au-dessous de la préparation, est parcourue par un courant d'eau qui se chauffe d'abord à la température convenable dans un serpentín métallique sur un réchaud à gaz. Un thermomètre donne la température de la chambre centrale, qui est à peu près étanche. L'ensemble est calorifugé par de l'amiante.

Sur une glissière bien dressée, à la suite du thermostat, circule un châssis à plaque ou à film, protégé de la lumière par une feuille de papier noir. On le place en général à 10 cm. environ de la couche d'acide orienté ; dans ces conditions, les franges de diffraction demeurent fines, et leur distance à la trace du faisceau direct est assez grande pour permettre une mesure précise.

Dans le *spectrographe à cryostat*, la température est abaissée, au-dessus et au-dessous des strates étudiées, par un mélange de neige carbonique et d'alcool, ou par de l'air liquide, contenu dans de petits cylindres de verre (fig. 6). L'un des cylindres est recourbé à angle droit et peut être recouvert, dans sa branche horizontale inférieure, d'une feuille métallique sur laquelle on produira l'orientation de l'acide : la couche ainsi enroulée permettra, sans nouveau dispositif, l'incidence des rayons sous différents angles. A 2 ou 3 mm. de la génératrice supérieure de ce cylindre vient affleurer l'autre cylindre, d'axe vertical, muni d'un méplat du côté de la sortie des rayons diffractés pour laisser à ceux-ci

libre passage. Ce deuxième tube contient aussi le liquide froid et prévient le réchauffement des couches orientées par l'air ambiant. Un thermomètre à alcool ou un couple thermo-électrique donne la température au voisinage immédiat de l'acide gras. Les cylindres de verre sont calorifugés par une bourre épaisse de fragments de feutre. Une coupelle à anhy-

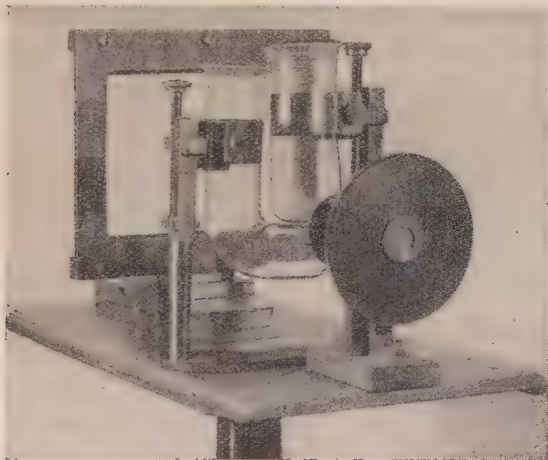


Fig. 6. — Spectrographe à cryostat
(réduit à ses organes essentiels).

dride phosphorique évite la condensation d'eau sur les parties froides.

On produit l'orientation première à température aussi basse que possible, en refroidissant le support et la solution (1). Lorsque l'on a déposé la goutte sur le support, et que le solvant s'est évaporé, on règle la température au point où l'on veut prendre le diagramme, au moyen d'un léger courant d'air comprimé; ce courant de vitesse réglable,

(1) Celle-ci est contenue dans une pipette, que l'on maintient quelque temps au voisinage des cylindres froids.

réchauffe dans la mesure nécessaire l'enceinte isotherme. On arrive, sans trop de tâtonnements, à un équilibre stable.

Le collimateur et le porte-châssis sont disposés de la même façon que dans le montage à thermostat.

4. Résultats. — a) *Le polymorphisme et la transition.* — Nous avons étudié, par ces méthodes, le polymorphisme d'orientation de plusieurs acides à nombre pair d'atomes de carbone — acides *laurique* (C^{12}), *myristique* (C^{14}), *palmitique* (C^{16}) et *stéarique* (C^{18}), — et d'un acide impair, l'acide *cérotique* (C^{27}).

Nous avons rencontré pour chacun de ces corps *deux systèmes principaux de stratification* correspondant à des formes cristallines que nous avons appelées α et β ⁽¹⁾. L'on obtient, par évaporation du solvant à température convenable, la forme β ; si l'on chauffe ensuite, α apparaît progressivement, tandis que décroît la proportion de β . A une température que nous appelons *point de transition*, les spectres correspondant à chacune des deux formes ont la même intensité. L'ensemble du passage s'échelonne sur un petit nombre de degrés — 2 ou 3 — et le point de transition peut se définir à 0°5 près environ.

Parfois les deux formes β et α sont présentes dès la première expérience. Mais alors même, la proportion des deux phases ne se modifie que dans le voisinage du point de transition ; le passage peut manifester seulement une plus grande viscosité, et s'échelonner sur un plus grand nombre de degrés. Pour une mesure correcte, il faut partir d'une forme β aussi pure que possible.

Ce passage n'a lieu, pour les acides étudiés, que *dans un*

(¹) J. THIBAUD et F. DUPRÉ LA TOUR, *C. R.*, **191**, 200. Nos formes β et α correspondent respectivement aux notations B et C généralement adoptées par les auteurs. Si nous avons préféré ces dénominations, c'est pour souligner la *priorité de la forme α* , qui se conserve à toute température pour les acides étudiés.

seul sens, de β vers α . Nous avons essayé, par refroidissement énergétique jusqu'à la température de l'air liquide, de provoquer la transformation inverse, mais sans résultat. Un essai de contamination par un cristal β au voisinage du point de passage n'a pas eu plus de succès. On ne peut, semble-t-il, retrouver la forme β qu'à par l'intermédiaire d'une dissolution et d'une évaporation à température convenable.

Donc la forme β , qui se produit spontanément lorsqu'on évapore une solution d'acide dans l'éther à température convenable, ne se conserve qu'au-dessous du point de transition ; lorsqu'on dépasse cette température ⁽¹⁾, elle se transforme en α . Mais un simple abaissement de la température se montre impuissant à produire la transition inverse de α en β . Il ne s'établit même pas un équilibre entre les deux formes : un échantillon d'acide stéarique pur préparé depuis plusieurs années appartenait tout entier à la forme α , alors que le point de passage est 54° pour les couches orientées ⁽²⁾.

b) *La transition de la forme β en α est un phénomène pratiquement instantané.* — Nous n'avons pas cherché à déterminer le temps minimum qui est nécessaire, au-dessus de la température de transition, pour que s'opère le passage. Mais, en quelques minutes, un équilibre est atteint, qui, à la température exacte de transformation, correspond à l'égalité approximative des deux spectres α et β . On peut alors, sans inconvénient, supprimer le chauffage et laisser les couches orientées revenir à la température ordinaire, pendant l'irradiation par les rayons X. En maintenant plus longtemps

⁽¹⁾ On suppose que les autres facteurs, tels que la pression, gardent des valeurs voisines des conditions ordinaires.

⁽²⁾ Quant aux *petites distances réticulaires*, on observe que, d'une forme à l'autre, les deux anneaux de Debye et Scherrer les plus intenses gardent un diamètre constant. L'étude cristallographique montre que ces anneaux correspondent, dans la forme β , aux plans (110) et (020) et, dans la forme α , aux plans (110) et (200).

— une heure ou deux — la température initiale, et en prenant ensuite seulement le diagramme, on n'observe pas de modification sensible dans l'intensité relative des spectres. Hâtons-nous pourtant d'ajouter que nous n'avons pas fait l'étude systématique du facteur temps dans le phénomène de transition.

c) *Influence du support.* — Nous n'avons pas remarqué d'influence nette du support sur le *point de transition* quand aucune action mutuelle, attaque ou dissolution, ne pouvait intervenir à la surface de séparation. Mais il semble que le support puisse agir sur la *production directe*, par l'évaporation d'une solution d'acide, de telle forme de préférence à l'autre. Ainsi des couches orientées d'acide palmitique sur une lame de mica appartenaient toujours à la forme α , si basse qu'ait été la température de formation. Peut-être faut-il voir en cette influence l'action mutuelle de deux réseaux cristallins, celui du support et celui de l'acide.

d) *Le polymorphisme en fonction du nombre d'atomes de carbone.* — Le tableau suivant résume le résultat de nos mesures sur les périodes de stratification et les points de transition des acides considérés (¹). Nous y avons porté pour mémoire les nombres relatifs aux couches minces orientées sur un support d'ébonite : il s'ajoute alors au phénomène fondamental un effet parasite de dissolution de l'ébonite dans le solvant de l'acide gras (éther). La variation légère des températures, de l'or à l'aluminium, indiquerait peut-être un commencement d'action chimique à la surface de ce dernier métal.

(¹) Les mesures d'épaisseur des strates sont d'accord (sauf pour la forme β d'acide palmitique) avec celles qu'a données J. Thibaud (*Nature*, 1927, p. 852); elles les complètent en ce qui concerne l'acide myristique β et l'acide laurique.

TABLEAU II

Acides		Grandes distances réticulaires		Points de transition		
		Forme β	Forme α	Alumi- nium	Or	Ebonite
Cérotique.	C ²⁷	69 Å	64 Å	80°		
Stéarique.	C ¹⁸	43,95	39,9	55	54°	52-56
Palmitique.	C ¹⁶	39,3	35,6	40	40	45
Myristique.	C ¹⁴	35	31,2	25	24	
Laurique.	C ¹²	30,6	27,4	< 10	6,5	

Les températures de transition des *couches orientées sur l'or* ont été reportées, en fonction du nombre d'atomes de

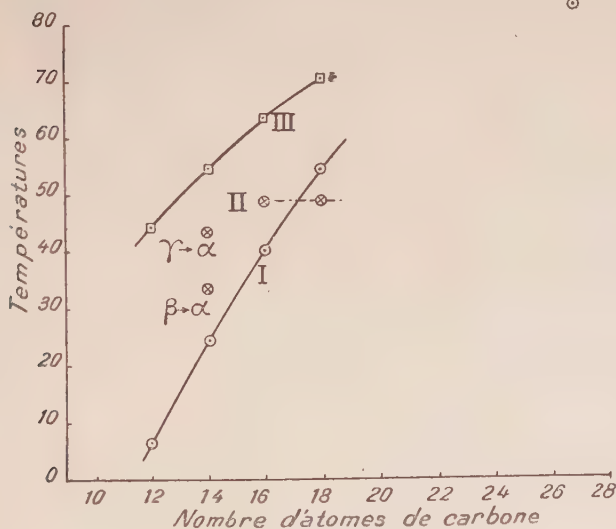


Fig. 7. — Variation du point de transition avec le nombre d'atomes de carbone.

- I. Températures de transition des couches orientées.
- II. Températures de transition des cristaux.
- III. Températures de fusion.

carbone des acides, sur la courbe (I) fig. 7. Nous avons aussi tracé la courbe (III) des points de fusion qui semble déduite, par translation, de la précédente. Cette variation parallèle, que nous rencontrerons, bien qu'avec une précision moindre, dans les diacides, doit être remarquée. Elle paraît constituer l'un des caractères essentiels de ce phénomène de polymorphisme.

II. — Le polymorphisme des cristaux.

1. Préparation des cristaux ; les deux formes α et β .

Moyennant certaines précautions, les acides gras peuvent être obtenus sous la forme de cristaux développés. Il est aisé d'abord de se procurer des lames cristallines assez étendues, d'épaisseur constante et très faible, qui possèdent au point de vue microscopique une structure cristalline parfaite, mais sont dépourvues de contours géométriques définis : la face dominante est parallèle aux plans (001) du cristal (le cristal est monoclinique). On peut les observer au microscope polarisant. On pourrait même en faire, aux rayons X, l'étude complète ; il suffirait de repérer d'abord, au microscope, quelles directions correspondent aux axes cristallographiques a et b .

Mais il est possible d'obtenir, outre des lames cristallines, des *cristaux complets*, aux arêtes nettement dessinées. Nous y sommes parvenus pour l'acide *stéarique* et l'acide *palmitique*. Le procédé consiste à faire évaporer très lentement, pendant plusieurs semaines, une solution de ces acides dans l'éther : le liquide est contenu dans un petit cristalliseur à couvercle rodé, les interstices du rodage, lorsqu'on n'y met pas de graisse, suffisent à assurer l'évaporation. Il semble qu'une température assez basse — notre essai a eu lieu en hiver, à la température extérieure — favorise le développement des cristaux. Ceux-ci d'apparence tabulaire, ont 4 à 6 mm² de surface et 0,3 mm. d'épaisseur en moyenne.

Dans ces lames cristallines et ces cristaux complets, l'équidistance du groupe de plans (001), que l'on mesure par un diagramme d'oscillation, coïncide ⁽¹⁾ aux erreurs près d'expérience avec l'une des périodes de stratification des couches orientées préparées avec le même acide.

Cette période peut correspondre à la forme β ou à la forme α . Nous avons préparé pour les acides *myristique*, *palmitique* et *stéarique*, des lames cristallines β et des lames α . Par évaporation de solutions à température ordinaire, les acides myristique et palmitique donnent, le premier toujours, le second en général, des lames α ; l'acide stéarique au contraire, en général, des lames β . Pour obtenir des lames β des deux premiers composés, il faut abaisser la température d'évaporation; pour former des lames α d'acide stéarique, il faut l'élever.

Quand aux cristaux complets géométriquement définis d'acide stéarique et d'acide palmitique, ils appartenaient, aux températures relativement basses où ils ont été formés, à la forme β pour le premier, pour le second à la forme α .

2. Etude cristallographique de la forme α (cristal complet d'acide palmitique). — Au microscope, on découvre un cristal assez imparfait. Les faces obliques sur le plan de base sont peu développées, elles présentent un aspect raviné. Entre les arêtes qui délimitent les faces principales, on mesure un angle voisin de 55° . Le goniomètre de donne pas de mesure satisfaisante : il révèle entre les deux faces (001) opposées, un angle voisin de 1° .

Le cristal est *monoclinique*. En lumière convergente, on reconnaît un biaxe positif, dont un seul pôle est situé dans le champ. Le plan de symétrie coupe le cristal suivant la bissectrice de l'angle aigu (55°) formé par les arêtes $[110]$ et $[\bar{1}10]$ situées dans la face dominante.

(1) On verra plus loin une exception en ce qui concerne l'acide myristique.

Si l'on détermine les *indices de réfraction* de ces lames par la méthode de la « frange de Becke » bien connue des cristallographes ⁽¹⁾ (les méthodes plus complètes basées sur une réflexion totale ne peuvent être employées, car les faces ne sont pas assez réfléchissantes), on obtient pour les cristaux d'acide palmitique les nombres suivants :

$$n'_g = 1,533; \quad n_m = 1,506;$$

n'_g représente la valeur de l'indice suivant la projection de l'axe n_g de l'ellipsoïde sur le plan (001); n_m est l'indice moyen.

Les faces développées du cristal sont en effet perpendiculaires au plan (010) des axes optiques.

Aux rayons X , le diagramme de Laue confirme la symétrie binaire du cristal. Des diagrammes de rotation autour des axes cristallographiques situés dans le plan des grandes

(1) Rappelons brièvement en quoi elle consiste. L'on immerge, sous un microscope polarisant, le fragment étudié dans un liquide sans action chimique sur lui et dont l'indice est voisin de l'un des indices principaux du cristal. On éclaire en lumière monochromatique et on oriente le cristal dans la position d'extinction relative à l'indice cherché. On peut alors supprimer l'analyseur. Si cet indice coïncide exactement avec celui du liquide, le cristal est invisible. S'il en est légèrement différent, les bords se dessinent faiblement, et sont doublés d'une frange lumineuse. Lorsqu'avec la vis micrométrique on remonte le tube du microscope, cette frange se déplace par rapport au bord du cristal vers le milieu — liquide ou cristal — qui possède l'indice le plus fort. On conçoit qu'en réalisant une série convenable de liquides d'indices croissants, on puisse encadrer le cristal entre deux liquides dont l'un aura un indice plus fort et l'autre plus faible.

Le liquide employé dans nos expériences était un mélange, en proportions variables, de monobromonaphtalène et d'huile de vaseline, qui ne dissout pas sensiblement le cristal à froid. Les indices variaient, d'un flacon à l'autre, de deux unités du troisième ordre décimal. Nous opérons avec la lumière jaune du sodium.

faces, — b représente l'axe binaire — nous ont donné les valeurs suivantes ⁽¹⁾ :

$$a = 9,41 \text{ \AA} ; \quad b = 5,00 \text{ \AA}.$$

Les diagrammes de cristal tournant donnent par ailleurs :

$$c \sin \beta = 35,6 \text{ \AA} \quad (\beta, \text{ angle de } a \text{ et } c).$$

Pour déterminer β et par suite c , nous avons adopté une méthode indirecte déjà proposée par Brill et Meyer à propos

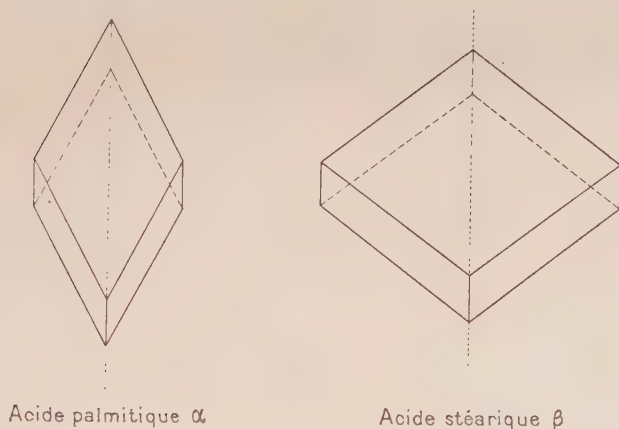


Fig. 8. — Cristaux d'acides gras.

de l'acide laurique⁽²⁾. Si l'on compare les diagrammes obtenus dans les mêmes conditions avec les acides laurique, palmitique et stéarique (forme α) orientés par pression sur une lamelle de verre, on remarque, à côté des raies d'orientation dont la position varie avec le nombre d'atomes de carbone de la

⁽¹⁾ On trouvera plus loin, p. 57, une discussion de l'approximation pour ces diagrammes cylindriques. La précision est ici un peu moins bonne peut-être que dans le cas des diacides.

⁽²⁾ *Zeits. für Kryst.*, 67, 1928, p. 570.

chaîne, deux anneaux de Debye-Scherrer relativement intenses : le diamètre de ces anneaux est le même, d'un cliché à l'autre, aux erreurs près d'expérience. D'autre part, l'axe c du cristal a une longueur variable d'un terme au suivant. Donc les plans réticulaires qui correspondent aux anneaux fixes ont pour troisième indice $l = 0$.

Pour $l = 0$, nous avons, dans le système monoclinique,

$$\sin^2 \frac{\theta}{2} = \frac{\lambda^2}{4 \sin^2 \beta} \frac{h^2}{a^2} + \frac{\lambda^2 k^2}{4b^2}$$

θ étant l'angle de déviation du rayon qui a donné l'anneau (hko). Or les mesures géométriques relatives aux deux anneaux invariables permettent de calculer

$$\sin^2 \frac{\theta_1}{2} = 0,0352 \quad \sin^2 \frac{\theta_2}{2} = 0,0438$$

Deux équations donnent β en fonction de h et k . Une discussion algébrique simple montre qu'on ne peut hésiter, pour chacune d'elles, qu'entre un petit nombre de couples de valeurs h et k . Et les nombres calculés dans chaque hypothèse pour $\sin \beta$ ne concordent que si l'on adopte pour les deux anneaux les notations (110) et (200). On obtient alors la valeur moyenne

$$\sin \beta = 0,775 \quad \beta = 50^\circ 50'.$$

Ce chiffre est plus fort que celui que trouvent Brill et Meyer pour l'acide laurique ($48^\circ 36'$) : les valeurs des axes a (acide palmitique : 9,41 ; acide laurique : 9,76 Å) qui entrent dans le calcul, ne peuvent en effet s'accorder aux erreurs près d'expérience (tandis que celles de b , 5,00 et 4,98, sont identiques). Faut-il voir en cette variation de a et de β un phénomène régulier dans la série des monoacides ? Quoi qu'il en soit, nous pouvons remarquer comme ces chiffres 48° et 51° se rapprochent de l'angle $47^\circ 45'$ calculé par J. Thibaud pour l'inclinaison de la molécule sur le plan

d'orientation, à l'aide du coefficient angulaire de la « droite paire C » (Cf. *supra*, chap. I).

Avec $\sin \beta = 0,775$, on calcule $c = 45,9 \text{ \AA}$. Le nombre de molécules par cellule élémentaire est égal à 4.

Ces mesures aux rayons X n'avaient pas encore été faites sur un cristal d'acide palmitique.

3. Etude cristallographique de la forme β (cristal entier d'acide stéarique). — Les cristaux de cet acide sont mieux formés que les précédents, les arêtes, plus vives, permettent des réglages plus précis. Entre les arêtes situées dans le plan des faces bien développées, l'angle aigu est de $74^{\circ}30'$ (à $30'$ près environ). Le plan de symétrie, perpendiculaire aux faces d'aplatissement, coupe celles-ci suivant la bissectrice de l'angle obtus des arêtes.

En lumière convergente, deux pôles se laissent apercevoir sur la lisière du champ, symétriquement disposés de part et d'autre de la ligne neutre, lorsque celle-ci est rectiligne ; l'angle de la bissectrice des axes optiques du cristal avec l'axe optique du microscope est voisin de 60° . Les anneaux sont assez serrés, comme pour l'acide palmitique d'ailleurs, accusant une forte biréfringence positive. De fait, la méthode de la frange de Becke nous a donné pour indices principaux, dans le plan des lames cristallines :

$$n'_g = 1,535 ; \quad n_p = 1,508 ;$$

n'_g est encore la projection de l'axe de grand indice de l'ellipsoïde ; n_p représente l'axe de petit indice, qui se trouve ici contenu dans la face dominante (001).

Les diagrammes de rayons X confirment la symétrie *monoclinique* du cristal. En mesurant, par des diagrammes cylindriques, les côtés a et b du rectangle de base, on obtient les nombres :

$$a = 5,68 \text{ \AA} ; \quad b = 7,39 \text{ \AA} ;$$

et l'on connaît par le cristal tournant

$$c \sin \beta = 43,95 \text{ \AA}.$$

Pour déterminer l'angle *moqoclinique* β , nous avons employé trois méthodes différentes :

a) Une mesure goniométrique sur un cristal relativement bien conformé nous a donné la valeur : $\beta = 64^\circ$;

b) En appelant (110) et (020) les anneaux les plus intenses des diagrammes de poudre, on calcule : $\beta = 60^\circ 10'$;

c) Un diagramme de rotation autour de la normale aux faces dominantes (001) montre une série de strates nettement dessinées ; en appelant encore (110) la tache la plus intense : $\beta = 59^\circ 50'$.

Si donc on n'accorde qu'une créance modérée aux mesures goniométriques, faites avec des faces très peu réfléchissantes, on admettra la valeur : $\beta = 60^\circ$ ⁽¹⁾ (ou mieux $\beta = 120^\circ$).

La valeur de c est alors $50,7 \text{ \AA}$, et il y a 4 molécules dans la cellule élémentaire.

Les résultats de Müller (*loc. cit.*) concordent assez bien avec nos mesures :

$$a = 5,546 ; \quad b = 7,381 ; \quad c = 48,84 ; \quad \beta = 63^\circ 38'.$$

Le diagramme autour de la rangée (902) normale aux faces dominantes (001) nous a permis d'identifier un nombre assez considérable de taches, et nos résultats s'accordent en général avec ceux de Müller. Les taches (hkl) ne disparaissent pas de façon systématique — ce qui détermine le groupe de translation Γ_m . Au contraire, les taches (hol) disparaissent pour l impair — et aussi, semble-t-il, les taches (oko) lorsque k est impair.

4. Le point de transition des cristaux. — Lorsqu'on chauffe une lame cristalline ou un cristal complet de la forme β , on constate, comme pour les couches orientées, qu'il se trans-

(1) THIBAUD prévoyait (cf. *supra*, chap. I) le chiffre de $58^\circ 30'$.

forme en la variété α lorsqu'on dépasse une température définie. Ce changement est perceptible à l'œil, directement : le cristal garde sa forme géométrique, mais il perd sa transparence.

Si l'on prend aux rayons X un diagramme d'oscillation avec ce cristal transformé, on constate que les plans parallèles à (001) donnent encore des franges de diffraction ; les taches sont moins fines qu'avant la transition. Ces franges correspondent à une distance réticulaire égale à la période de stratification que l'on mesure sur des films orientés de la forme α , et à l'équidistance des plans (001) dans les lames cristallines α formées directement (cf. *supra*). Les autres plans du cristal transformé ne donnent plus des taches définies mais des anneaux : la transition a disloqué le réseau du cristal unique, et il ne reste plus qu'un agrégat de micro-cristaux orientés.

Ce passage d'une forme à l'autre peut s'observer aux rayons X avec précision, avec le dispositif expérimental (thermostat) que nous avons décrit pour les couches orientées : on colle simplement le cristal sur la surface cylindrique dont il épouse la courbure.

On constate alors que, pour un même acide, *la température de transition des couches orientées et celle du cristal ne coïncident pas.*

TABLEAU III

Acides	Point de transition de β en α	
	Couches orientées	Cristaux
Myristique C ¹⁴	24°	33° env. (1)
Palmitique C ¹⁶	40°	48°
Stéarique C ¹⁸	54°	48°

Nous avons amorcé sur la fig. 7 la courbe II qui traduirait

(1) Cette mesure est assez peu précise.

cette variation du point de transition des cristaux avec le nombre d'atomes de carbone : elle diffère notablement d'allure générale avec la courbe I relative aux couches orientées qu'elle vient couper en un point dont l'abscisse est comprise entre 16 et 18 atomes de carbone, pour se prolonger, semble-t-il, en une droite d'ordonnée constante égale à 48° environ. Cette particularité tout à fait intéressante demanderait à être confirmée par l'observation d'autres cristaux à nombres d'atomes de carbone plus élevé.

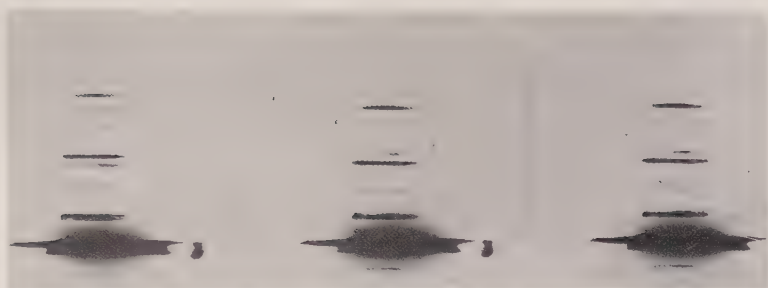
5. Existence d'une troisième forme γ pour l'acide myristique. — En étudiant une lame cristalline d'acide myristique, obtenue par l'évaporation à basse température d'une solution dans l'éther, nous avons constaté qu'elle n'était pas simple. Les feuilletts différents dont elle était formée produisaient trois spectres distincts de rayons X : le plus intense correspondait à la forme β ; un autre, à la forme α ; un troisième enfin, à une équidistance des plans (001) encore supérieure ($37 \text{ \AA}$) à celle de la forme β ($35 \text{ \AA}$). Peut-être faut-il voir dans cette forme γ nouvelle, l'homologue de la forme A que signalent Francis, Piper et Malkin pour les couches orientées des acides stéarique et palmitique. Cette forme γ se transforme en α aux environs de 43° (notre forme γ n'étant pas isolée, la mesure du point de transition est peu précise).

III. — Conclusions.

1. Importance fondamentale du polymorphisme ⁽¹⁾. — Il existe donc en réalité *plusieurs* acides stéariques, *plusieurs* acides palmitiques, etc. Cette différence entre les formes est bien déterminée, indépendante des questions de support, de

⁽¹⁾ Sur la forme γ ou A, voir l'Appendice à la fin de cet ouvrage.

PLANCHE I
F. Dupré la Tour



50°

45°

41°

Transition d'un cristal d'acide stéarique.

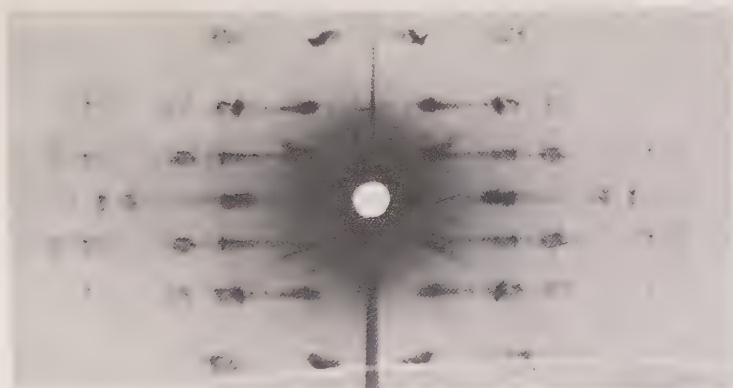
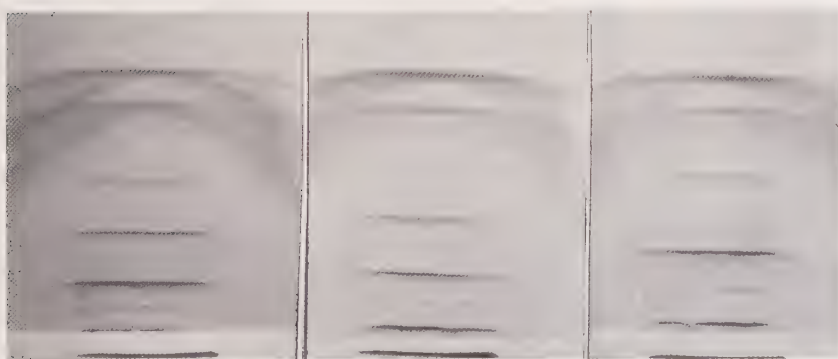


Diagramme de rotation d'un cristal d'acide stéarique β autour de [010].



Acide stéarique α

Acide palmitique α

Acide laurique α

Diagrammes montrant l'égalité des petites distances réticulaires.

solvant, etc., puisqu'on la retrouve dans les cristaux entiers. Tout étude un peu précise des propriétés de ces corps ne pourra être conduite qu'avec une forme isolée, et devra spécifier de laquelle il s'agit.

2. Comparaison des formes cristallines α et β . — Bien que nos études cristallographiques n'aient pas été poursuivies sur le même corps — la préparation des cristaux ne nous a permis d'obtenir, à la température assez basse où nous opérons, que la forme α d'acide palmitique et la forme β d'acide stéarique — on peut en tirer des conclusions générales valables pour toute la série de ces acides à poids moléculaire élevé. Nous savons déjà que les propriétés de ces corps varient de façon régulière avec le nombre d'atomes de carbone de la chaîne, lorsqu'on a soin de considérer des termes de même parité. Et les acides stéarique et palmitique (C^{18} et C^{16}), sont, dans leur série, des voisins immédiats. Nous aurons d'ailleurs l'occasion de vérifier notre hypothèse sur un terme différent de la série paire, l'acide laurique.

Ce point accordé, nous pouvons tirer de notre étude les conclusions suivantes :

1° Les formes α et β appartiennent au même système cristallin et la cellule élémentaire renferme le même nombre de molécules ;

2° La valeur du produit $ab \sin \beta$ qui mesure l'aire de la section de la cellule élémentaire par un plan perpendiculaire à l'axe c , demeure constante d'une forme à l'autre aux erreurs près d'expérience [acide laurique α (Brill et Meyer) : $36,5 \text{ \AA}^2$; acide palmitique α : $36,5 \text{ \AA}^2$; acide stéarique β : $36,4 \text{ \AA}^2$].

Ce résultat remarquable prouve que l'aire de la section droite de la chaîne carbonée demeure identique d'une forme à l'autre : de nombreux travaux sur les structures organiques conduisent en effet à admettre que l'axe c du prisme

monoclinique coïncide avec l'axe de la chaîne carbonée des molécules (cf. chap. I).

La même constance se retrouve d'ailleurs pour des composés qui possèdent une fonction chimique différente (carbures saturés, etc.) ;

3° *L'inclinaison de la molécule* sur le plan de base, mesurée par l'angle β de c avec a , *varie dans des proportions importantes* : de ce fait, comme la longueur de l'axe c demeure constante en première approximation, l'intervalle des plans (001) est moindre dans la forme α que dans la forme β ; la variation est d'environ 10 o/o.

Cette assertion confirme une hypothèse déjà proposée par J. Thibaud ⁽¹⁾.

4° Inversement, *la surface ab du rectangle de base*, dans la cellule élémentaire, est plus grande dans la forme α que dans la forme β ($S_\alpha = 47 \text{ \AA}^2$; $S_\beta = 42 \text{ \AA}^2$).

5° Par suite, les *densités* des deux formes doivent être assez voisines. Les *indices de réfraction*, suivant les faces dominantes accusent une biréfringence du même ordre pour α et β ; mais une comparaison complète réclamerait la connaissance des trois indices principaux.

6° *Au point de vue de la conservation des formes α et β* , la température de transition marque une frontière entre deux domaines : au-dessus, la forme α seule peut se conserver ; au-dessous, la forme α et la forme β se gardent sans difficulté. La transformation par changement de température du cristal ne paraît possible que dans un sens, $\beta \rightarrow \alpha$; le retour de α à β ne pourrait être obtenu qu'en passant par l'état dissous.

Ce travail permet d'expliquer les résultats divergents des deux études cristallographiques déjà citées, l'une de Müller

(1) *C. R.*, 16 janv. 1927, cf. *supra*, chap. I.

relative à l'acide stéarique, l'autre de Brill et Meyer sur l'acide laurique. La comparaison de nos résultats aux leurs permet de conclure que ces auteurs ont observé deux formes différentes : stéarique β et laurique α . Pour le premier, cette affirmation s'appuie sur des mesures directes : pour le second, elle repose sur l'identique valeur de $c \sin \beta$ dans le cristal ($27,6 \text{ \AA}$) et de l'interstice trouvé par nous pour les couches orientées d'acide laurique α ; elle se confirme encore si l'on compare les différents paramètres des trois cristaux étudiés : stéarique β , palmitique α et laurique α . C'est toujours d'ailleurs cette forme α que l'on obtient pour l'acide laurique, dans les conditions ordinaires de cristallisation.

Acide	a	b	β
Stéarique β ⁽¹⁾	5,68	7,39	60°
Palmitique α	9,41	5,00	$50^\circ 50'$
Laurique α (Brill et Meyer)	9,76	4,98	$48^\circ 36'$

(1) Nous ne faisons pas entrer en ligne de compte les valeurs de c qui dépendent directement du nombre d'atomes de carbone.

CHAPITRE III

Le polymorphisme des acides malonique, succinique et glutarique ⁽¹⁾.

Les acides malonique, succinique et glutarique forment, après l'acide oxalique, les premiers termes de la série des diacides saturés normaux. Plus faciles à obtenir sous forme cristalline que les monoacides à longue chaîne, ils ont manifesté comme eux un dimorphisme net, quoique plus complexe, et qui est encore fonction de la température. Mais les caractères individuels prennent ici plus d'importance, au point que nous ne pourrions retrouver en ces nouveaux termes, sinon dans l'allure générale du phénomène, la continuité d'une série. Nous n'y parviendrons — et bien imparfaitement encore — qu'en abordant, au chapitre suivant, les diacides à poids moléculaire élevé.

Nous conserverons, dans cette partie de notre étude, les notations de la précédente. La lettre β désigne encore la forme qu'on obtient à basse température, α celle qu'on obtient à température élevée. Le passage se fait encore — à parler en général — à une température définie. N'est-ce pas en somme, sous une physionomie nouvelle, le trait essentiel du dimorphisme des monoacides?

De ces deux formes, une seule, β , était jusqu'ici connue des cristallographes. Avant donc de les étudier et de les

(1) F. DUPRÉ LA TOUR, *Comptes rendus*, 193, 1931, p. 180.

comparer, nous indiquerons comment nous sommes parvenus à isoler les formes α , encore nouvelles, de ces acides ⁽¹⁾.

I. — Préparation des cristaux α .

1. Acide succinique $\text{HOOC} - \text{CH}^2 - \text{CH}^2 - \text{COOH}$. — La température de transformation de l'acide β en acide α étant voisine de 137° , comme nous le préciserons dans la suite, il faut se placer, pour préparer la forme α , au-dessus de cette température. La *voie humide* devait donc présenter des difficultés : aucun des solvants habituels des corps organiques, sans action chimique sur la fonction acide du produit, ne demeure liquide au-dessus de 137° . De fait, nous n'avons enregistré, dans cette ligne, que des succès. Si l'on essaie d'élever le point d'ébullition d'une solution en la concentrant, les cristaux sont mal formés et ne présentent pas de surface réfléchissante.

Restait la *voie sèche*, c'est-à-dire la fusion suivie de refroidissement très lent. Le point de fusion de l'acide succinique étant 187° , il fallait imaginer un dispositif qui permît de refroidir une enceinte graduellement, au voisinage de cette température. Voici donc le montage qui, après quelques tâtonnements, nous a donné des résultats satisfaisants.

Dans une petite ampoule de verre soufflé de 25 à 30 mm. de diamètre, nous introduisons 2 à 3 g. d'acide succinique. L'ampoule est aplatie légèrement pour pouvoir se poser sur une paroi plane. Elle se termine vers le haut par un tube qui permet de faire pénétrer le produit et qu'on ferme ensuite sur le vide de la trompe à eau. Nous avons été amené à cette précaution supplémentaire du vide dans l'ampoule, après

(1) Il ne sera plus question, dans ce chapitre, que de cristaux entiers ou de poudres microcristallines. Le phénomène d'orientation perd, dans ce domaine nouveau que nous explorons, une grande part de son importance.

avoir constaté que la solidification lente à l'air libre laissait des cristaux légèrement jaunis.

L'ampoule scellée et lestée est reçue au fond d'un vase de Dewar ; nous avons choisi ce vase, à cause des températures où il devait être maintenu, en verre de Bohême ultra-résistant ⁽¹⁾. Contre les parois, une sorte de nacelle cylindrique en métal contient une résistance chauffante nickel-chrome isolée par du mica. Dans le vase, jusqu'au-dessus de la nacelle chauffante, on verse de l'huile d'arachides — les huiles végétales se fractionnent moins par chauffage prolongé que les minérales — que l'on amènera jusqu'à la température où l'on veut commencer le refroidissement. L'ampoule en verre mince demeure noyée dans ce milieu liquide. On en connaît la température, à chaque instant, par un couple thermo-électrique cuivre-constantan qui permet d'atteindre sans difficulté la précision de $1/10^{\circ}$ de degré.

Le problème consiste maintenant à disposer, au voisinage immédiat de cette première enceinte, un milieu dont la température sera peu différente de celle que l'on maintient à l'intérieur du Dewar, tout en lui demeurant inférieure : l'huile et l'ampoule que l'on y plonge, se refroidiront dès lors avec une vitesse que l'on pourra régler.

Nous obturons l'ouverture du Dewar par un ballon de forme spéciale en verre Sibor. L'extrémité inférieure, cylindrique, pénètre sur 5 ou 6 cm. et s'applique exactement, par l'intermédiaire d'une bourre de feutre, contre la paroi. Au-dessus de cette partie cylindrique, un léger renflement du ballon empêche toute circulation d'air froid le long des parois. Le ballon comporte une tubulure latérale et se termine à sa partie supérieure par un goulot de 25 mm. de diamètre.

L'on verse, dans ce récipient, un mélange d'aniline et d'orthotoluidine bouillant vers 190° . Puis, par le goulot

(¹) Marque Thermid, 1, rue Guénégaud, Paris.

supérieur, on plonge dans le liquide une résistance chauffante de nickel-chrome finement enroulée sur des bandes d'amiante. L'extrémité des fils conducteurs traverse un bouchon de liège qui ferme le goulot. Au centre du bouchon, entre les fils, pénètre un thermomètre au $1/5^{\text{e}}$ de degré qui

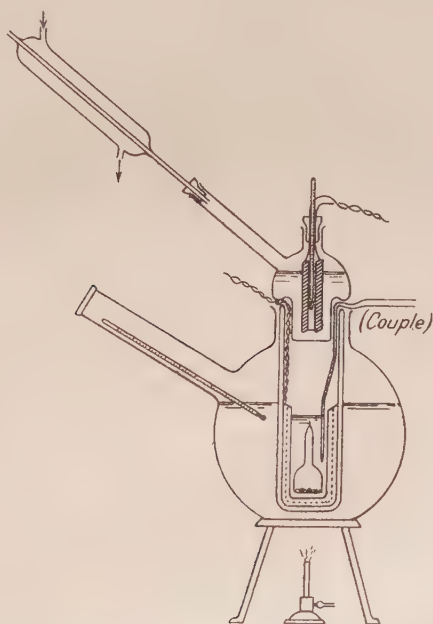


Fig. 9. — Appareil pour la préparation des cristaux α d'acide succinique.

permet de vérifier la constance de la température dans le mélange : l'expérience prouve que cette constance peut se maintenir avec précision, non seulement à l'ébullition, mais à des températures inférieures. Les vapeurs dégagées en abondance étaient condensées dans un tube refroidi, en sorte que les proportions du mélange demeuraient invariables.⁽¹⁾

(¹) Les vapeurs d'aniline sont toxiques. Elles peuvent aussi colorer de façon désagréable les murs du laboratoire.

Malgré la bonne étanchéité thermique du vase de Dewar, nous avons encore diminué les pertes par conductibilité et rayonnement en le plongeant presque entièrement dans un bain d'huile d'arachides. Cette huile est contenue dans un vaste ballon de Pyrex (contenance : 3 litres) ouvert en forme de col à sa partie supérieure. On introduit le Dewar qui demeure suspendu par un réseau de fils métalliques et qu'une bourre de feutre isole du ballon à son extrémité supérieure. Une tubulure latérale est prévue, qui permet de recueillir et de condenser les vapeurs, au cas où l'on substituerait à l'huile un liquide volatil : avec l'huile elle-même, cette précaution n'est pas inutile pour supprimer l'odeur désagréable de friture dans le laboratoire.

Le ballon de Pyrex est chauffé par un simple bec Méker : la température, qu'indique un thermomètre introduit par la tubulure latérale, se maintient uniforme à 1 ou 2° près.

Nous avons signalé la présence d'une soudure de couple thermo-électrique à l'intérieur du vase de Dewar ; elle est gainée dans du verre mince et plonge dans l'huile chaude, tout à côté de l'ampoule scellée. Les fils sortent ensuite entre la paroi intérieure et la bourre de feutre. On maintient l'autre soudure à température fixe dans un ballon où l'on fait bouillir à reflux de l'aniline chimiquement pure. Comme le point d'ébullition de l'aniline est 184°, le couple ne mesure qu'une différence de quelques degrés et la précision peut être meilleure : la déviation du spot, sur la règle graduée du galvanomètre, était de 6 mm. par degré.

Les indications du couple permettent de suivre en détail la marche de l'expérience. Tandis que les thermomètres accusent une baisse continue de la température, le couple marque, pendant la solidification, un arrêt très net du refroidissement (dans notre expérience, la température n'a pas varié de 0°1 pendant une heure et demie). Lorsque le couple

indique une nouvelle baisse, on arrête l'expérience et on démonte l'appareil ⁽¹⁾.

Il ne reste plus qu'à briser l'ampoule et à séparer de la masse translucide avec une pointe fine de canif les lames cristallines bien formées, de dimensions et surtout d'épaisseur très réduites.

On ne pourrait, sans risquer de compromettre l'opération, laisser l'appareil entier revenir spontanément à la température du laboratoire. En effet, les cristaux obtenus ne sont stables que par un effet de « trempe », parce qu'on se place brusquement dans des conditions où la vitesse de la réaction inverse — passage de la forme α à la forme β — est pratiquement négligeable. En général, lorsqu'on refroidit l'appareil trop lentement, on ne recueille plus dans l'ampoule que des cristaux blancs opaques; la forme géométrique extérieure est celle de la forme α , mais elle ne revêt plus qu'un amas de microcristaux de la forme β .

2. Acide malonique $\text{HOOC} - \text{CH}^2 - \text{COOH}$. — En possession d'un appareil à refroidissement ralenti, nous avons essayé de l'utiliser pour obtenir la forme α de l'acide malonique, en modifiant les températures initiale et finale de l'opération. Il fallut y renoncer aussitôt. Car, dès qu'il a pris l'état liquide, ce composé émet d'abondantes vapeurs d'acide acétique et d'anhydride carbonique : comme le point de fusion est 132° , si l'enceinte est hermétiquement close, la pression augmente et l'on risque une explosion.

Nous avons donc tenté, comme nous avons fait d'abord pour l'acide succinique, d'obtenir les cristaux α par *voie humide*. Le problème paraissait plus aisé dans le cas présent, à cause de la température de transformation moins élevée (environ 80°).

L'eau n'a laissé déposer, à 100° ou même à 90° , qu'une

(1) Notre expérience s'est poursuivie pendant 8 heures.

masse informe de microcristaux. En opérant sous pression, nous avons constaté l'étonnante solubilité de l'acide malonique dans l'eau quand on élève la température au-dessus de 100°. Mais, par refroidissement, nous n'avons jamais pu préparer un cristal bien développé. Nous avons même observé, en employant la méthode qui sera décrite plus loin, qu'une très petite quantité d'eau dans une masse d'acide malonique que l'on fond et laisse refroidir, suffit pour empêcher la formation des cristaux, dans les conditions où on les obtient avec le produit sec.

L'alcool ne pouvait pas être employé : l'acide malonique, à chaud, forme du malonate d'éthyle liquide et ne cristallise pas.

D'autres essais infructueux, par exemple avec l'acide acétique, nous contraignirent à revenir à la *voie sèche* en modifiant la méthode. Une première différence vint du récipient qui contenait le produit en expérience : ce ne fut plus une ampoule scellée, mais un simple cristallisateur en verre mince de 40 mm. de diamètre, démuné de son couvercle rodé. On supprima l'huile à l'intérieur du vase de Dewar. Le cristallisateur ouvert, était descendu à la partie inférieure de la résistance chauffante à l'aide d'un panier en fil métallique fin. Comme le refroidissement devait être relativement rapide, le ballon d'huile où baignait le vase de Dewar ne figura plus dans le montage. A la partie supérieure de l'enceinte, un simple tampon de feutre diminua dans des proportions suffisantes les pertes de chaleur, et remplaça le ballon d'aniline : ce tampon laissait passage à un thermomètre, au lieu du couple désormais inutile.

Pour absorber, en partie du moins, les abondantes vapeurs d'acide acétique dégagées par l'acide malonique liquide, une petite coupelle contenant de la chaux vive fut suspendue dans l'enceinte, au-dessous de la bourre isolante. Il a paru que cette précaution améliorait un peu les résultats.

L'opération se conduit de la façon suivante. On commence

par chauffer la paroi intérieure et l'atmosphère du vase de Dewar, fermé par le tampon de feutre, aux environs de 140° par la résistance chauffante. Puis l'acide malonique — 3 ou 4 gr. — est fondu dans son récipient de verre au-dessus de la flamme d'un bec Bunsen. Aussitôt la fusion obtenue, le récipient, serré dans le filet métallique qui sert à le transporter, est descendu au fond du Dewar, où une rondelle d'amiante épaisse l'isole de la paroi. On introduit la coupelle de chaux vive et le thermomètre, on ferme avec la bourre et on abandonne l'ensemble au refroidissement.

La présence d'acide acétique a pour effet de retarder considérablement le phénomène de cristallisation. Il semble même qu'il ne faille plus parler de solidification proprement dite : l'acide malonique fondu passe insensiblement à l'état de solution très concentrée dans l'acide acétique, et de cette solution se déposent les cristaux. Ceci explique que l'on doive attendre jusque vers 90° la formation complète des cristaux, alors que le point de fusion de l'acide pur est 132° . Dans l'expérience ci-dessus décrite, les 60° (de 40 à 80) sont franchis en 2 h. 30 environ.

On retire alors le cristalliseur, on détache la masse transparente, à odeur fortement acétique, et on la dépose sur une plaque de verre chauffée vers 80° - 90° . Quand les vapeurs d'acide acétique se sont dissipées, on sépare avec précaution les cristaux obtenus. Ils ne présentent pas d'ailleurs de contours bien définis géométriquement : ce sont des lames transparentes, dont on découpe les bords, plus ou moins agglomérés à d'autres microcristaux, pour ne garder que la partie centrale.

Il est essentiel de conserver et d'examiner ces cristaux à une température voisine de 80° : autrement le cristal « prend froid », c'est-à-dire que s'amorce la réaction de passage à la forme β et l'on ne peut plus ensuite l'enrayer, le cristal est perdu. Nous avons utilisé comme étuve une simple plaque de verre P chauffée par une petite flamme de gaz (fig. 19). Une

feuille métallique p , fixée au-dessus de cette flamme, répartit la chaleur uniformément sous la plaque de verre et prévient toute rupture.

Quand le refroidissement a été rapide — moins de 2 heures — la petite lame présente des stries qui, au microscope polarisant, se montrent parallèles à une direction d'extinction. La face dominante est parallèle au plan (001). On peut préparer en quelques minutes des cristaux présentant cette forme extérieure, en simplifiant encore le montage proposé :

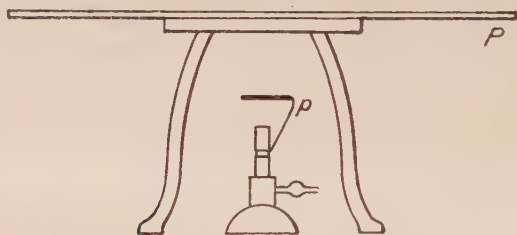


Fig. 10. — Dispositif pour la conservation des cristaux α (acides malonique et glutarique).

P, plaque de verre ; p , feuille métallique.

la décomposition acétique et le retard à la solidification sont à peu près supprimés.

Quand le refroidissement a été lent — 2 h. 30 environ — et la décomposition plus abondante, les lames ne présentent plus au microscope ni direction de stries ni extinction uniforme : il y a deux directions d'extinction à une distance angulaire de quelques degrés, et qui correspondent chacune à des régions distribuées de façon irrégulière dans le cristal. C'est avec les cristaux qui présentent cette forme extérieure, — la face dominante est alors (010) — qu'on obtient en général aux rayons X les meilleurs diagrammes. Mais il faut avoir soin de découper, sous le microscope, une région d'extinction uniforme, tout en maintenant la petite lame sur une platine chauffante, afin de prévenir le passage à la forme β .

3. Acide glutarique $\text{HOOC} - (\text{CH}_2)^3 - \text{COOH}$. — L'acide glutarique fond à $97^{\circ}5$ et ne se décompose pas lorsqu'on le maintient liquide au voisinage de cette température. Nous avons donc essayé de préparer les cristaux α par la méthode et le dispositif qui, pour l'acide succinique, nous avaient conduit à des résultats satisfaisants. Le succès a été médiocre. Si lent que soit le refroidissement, on n'obtient qu'une masse compacte, vitreuse, dont on n'arrive pas à détacher des cristaux bien formés.

Nous avons donc modifié la méthode. L'acide est simplement fondu dans un petit cristalliseur de verre mince et abandonné à lui-même dans le vase de Dewar, sans chauffage ni tampon de feutre. Avant la fin de la solidification, l'on perce la croûte formée et l'on verse dans un autre récipient le produit demeuré liquide : on libère ainsi les cristaux déjà constitués, de la gangue vitreuse qui les noierait après solidification totale.

Nous avons ainsi obtenu un cristal incomplètement dessiné, mais d'apparence microscopique encourageante : l'extinction est bonne, les anneaux, en lumière convergente, sont bien formés — un pôle est visible, assez voisin du centre. Pourvu que l'on maintienne la température au voisinage de 60° , ce cristal peut se conserver plusieurs semaines — ce qui serait impossible pour l'acide malonique α . Mais, à la température de la pièce, quelques minutes suffisent pour qu'il repasse à la forme β .

II. Etude aux rayons X. Méthode et appareils.

L'étude du polymorphisme de nos trois diacides se conduit par une double voie parallèle : l'examen radiographique des poudres cristallines et des gros cristaux bien formés. En fait, c'est la première qui nous a mené à la découverte du phénomène et nous a donné le désir d'isoler en un cristal unique la forme de haute température.

1. **Diagrammes de poudres.** — Il existe plusieurs méthodes ou groupes de méthodes pour obtenir des diagrammes de Debye et Scherrer avec des poudres cristallines. Dans l'une d'elles, on dispose la poudre, collée sur un fil de verre ou agglomérée en mince bâtonnet, au centre d'une chambre cylindrique sur les parois de laquelle on enroule le film photographique. Le faisceau de rayons X utilisé est assez étroit.

Un autre procédé, décrit par Bohlin et surtout employé pour les poudres métalliques, permet d'opérer avec un pinceau plus ouvert de rayons X. La fente collimatrice est disposée suivant une génératrice du cylindre qui porte aussi la surface métallique où l'on étale la poudre, et le film photographique. Une construction géométrique très simple montre que les rayons réfléchis par la poudre sont focalisés et viennent, pour une même déviation, se couper sur la même génératrice du cylindre, donnant ainsi des raies fines avec une surface réfléchissante importante éclairée par un faisceau largement ouvert.

La méthode que nous avons employée, pour la commodité des manipulations, dans le cas un peu spécial de l'étude des polymorphismes, ne s'appuie sur aucun principe nouveau. Son emploi même ne pourrait s'étendre sans inconvénient à d'autres problèmes, car elle ne fournit pas de diagramme complet : les anneaux ne sont enregistrés que dans un petit domaine angulaire. Mais deux avantages principaux nous l'ont fait adopter sans hésitation pour notre travail : la diminution notable du temps de pose par suite de l'utilisation de la poudre en surface — et la grande facilité de maintenir la poudre, pendant la pose, à telle température que l'on désire. Ajoutons que le produit en expérience, souvent rare et difficile à se procurer, n'entre en contact qu'avec une surface de verre, sans l'intermédiaire d'aucun agglutinant, ce qui permet de le récupérer intégralement.

La poudre cristalline dont on veut le diagramme se dépose en couche mince sur une lamelle de verre assez grossière-

ment dépolie de 15 mm. sur 2 (¹), et se loge dans un dispositif qui permet d'amener la poudre sur le trajet du faisceau horizontal de rayons X délimité par une double fente collimatrice étroite et horizontale (fig. 11). La lamelle est perpendiculaire, suivant sa plus grande dimension, à la direction de propagation des rayons ; mais, au lieu de laisser la surface où se trouve la poudre parfaitement horizontale, on

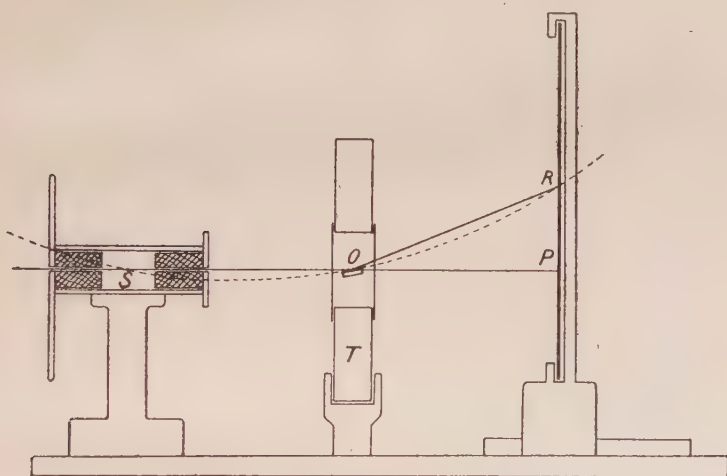


Fig. 11. — Spectrographe à thermostat (diagrammes de poudres).

l'incline de 10^0 environ, en sorte que la poudre reçoit le rayonnement sur toute son étendue.

A la distance que nous avons adoptée entre la surface de verre et la plaque, cette incidence de 10^0 correspondait à une focalisation à peu près exacte, suivant la construction de Bohlin — on remplace seulement un élément de cylindre par un élément de plan tangent — pour les rayons diffractés OR

(¹) On a choisi le verre de préférence à un métal quelconque, pour éviter toute diffraction microcristalline parasite.

qui font un angle voisin de 30° avec la direction du faisceau : cette région angulaire est spécialement intéressante pour l'observation du polymorphisme dans le cas de nos acides.

Pour des rayons diffractés dont la déviation diffère notablement de 30° , il n'y a plus focalisation. Mais, comme l'ouverture du faisceau X est très faible (les deux fentes collimatrices de 1 mm. sont situées à 6 cm. l'une de l'autre), on se trouve à peu près dans les conditions des diagrammes de poudre ordinaires avec faisceau fin : la largeur finie (2 mm.) de la petite lame de verre ajoute une incertitude sur la distance du point d'impact à la plaque, mais le calcul et l'expérience montrent que, dans le domaine angulaire utilisé qui demeure restreint, l'élargissement des raies qui en résulte sur une plaque pas trop éloignée n'est pas gênant pour les mesures.

Cette méthode offre comme premier avantage de *diminuer le temps de pose*. Tout comme dans la méthode de Bohlin, en effet, l'on présente aux rayons incidents, en les étalant sur une surface, un nombre relativement considérable de microcristaux dont la diffraction sera utilisable c'est-à-dire ne sera pas absorbée dans l'épaisseur du produit. Ainsi, avec ces acides organiques aux atomes légers, des poses de 20 minutes permettent d'obtenir des clichés suffisamment intenses. L'avantage n'est pas négligeable lorsque l'on doit, pendant la pose, maintenir une température aussi constante que possible, et lorsque le nombre des clichés se multiplie.

L'autre utilité de notre méthode tient à la *facilité d'enfermer cette lamelle de verre, de dimensions réduites, dans une enceinte isotherme*. Cette enceinte a été réalisée de la manière la plus simple dans le dispositif dont voici la description.

Un fil résistant de nickel-chrome, de $3/10^{\text{e}}$ de mm. de diamètre et d'une longueur totale de 80 cm., est enroulé en forme de bobine plate sur une plaque de mica évidée dans sa partie centrale. On enferme cette bobine entre deux pla-

ques de cuivre suffisamment épaisses pour jouer le rôle de volant de température et opposer une certaine inertie thermique aux variations de courant provenant du secteur. L'épaisseur totale de l'appareil est de 6 mm.; les deux autres dimensions sont 6 et 5 cm. Au centre, une cavité est ménagée de 18×18 mm. L'appareil étant maintenu dans la position verticale par un étrier d'acier muni d'un ergot qui permet de retrouver sans tâtonnement le centrage exact, on dispose dans la cavité, sur un support de bois ⁽¹⁾ incliné à 10° et muni d'une butée métallique, la petite lame de verre dont la place est ainsi repérée de façon précise. Au voisinage de la poudre, se loge le réservoir d'un petit thermomètre à mercure de 3 mm. de diamètre qui pénètre par un orifice ménagé dans les parois de cuivre et calorifugé. On peut remplacer le thermomètre par un couple. On ferme ensuite la cavité centrale, sur chacune de ses faces, par une feuille mince de cellophane maintenue sur les bords par un cadre métallique.

Lorsqu'on fait passer le courant dans la résistance chauffante par l'intermédiaire d'un rhéostat réglable, la température de la cavité s'élève graduellement et prend une valeur uniforme; nous n'avons pas eu de peine à en maintenir la constance au quart de degré pendant une heure, entre 80° et 160° .

Le thermostat est serré dans un étrier d'acier qu'une tige filetée relie à la base générale de l'appareil; un écrou moulé permet le réglage en hauteur. La base rigide en bronze; les collimateurs, le porte-châssis et sa glissière gardent même disposition générale que dans le thermostat à eau chaude décrit au chapitre précédent. On utilise encore la radiation $K\alpha$ du cuivre, monochromatisée par un filtre de nickel.

Les diagrammes de poudres obtenus par cette méthode se

(1) Le bois diminue l'apport de chaleur par conduction.

réduisent à quelques raies intenses et fines, dont la position par rapport à la frange directe peut être repérée à $1/10^\circ$ de mm. près. Lorsque l'on atteint la température de transformation, le spectre de diffraction se déplace brusquement d'un cliché à l'autre : la position des raies varie, dans les conditions adoptées pour l'acide succinique, de 1,5 à 2 mm. Il est donc impossible de confondre ce passage avec une simple erreur de mesure, d'autant que le premier système de franges demeure d'abord, affaibli, à côté du nouveau, accusant une transformation encore incomplète. Les diagrammes reproduits sur la planche III donnent une idée de la netteté de cette transition.

2. Détermination de la maille cristalline. — Mais ces diagrammes de poudre seraient insuffisants pour qu'on en puisse déduire la forme cristalline et les paramètres de la maille élémentaire. Nous avons donc utilisé les poudres surtout pour la détermination du point de transformation. L'étude des formes cristallines a été poursuivie sur des cristaux entiers, obtenus par les méthodes ci-dessus décrites.

L'étude des symétries, d'abord, requérait un dispositif pour *diagrammes de Laue*. Pour l'acide succinique, le problème est aisé, car la forme α se conserve à température ordinaire et possède des faces réfléchissantes. La petite lame cristalline est maintenue devant une ouverture circulaire de 2 mm. de diamètre percée au centre d'un disque d'ébonite ; on utilise pour la fixation le fil de verre qui tient le cristal et que l'on noie dans un peu de cire. Par l'observation des images réfléchies sur l'ébonite et sur le cristal, on amène les deux surfaces au parallélisme ; le disque d'ébonite se centre alors mécaniquement sur le tube de laiton qui porte les colimateurs (cylindres de plomb avec un trou circulaire de 1 mm.) ⁽¹⁾. La plaque est à 40 mm., perpendiculaire au

(¹) Cette méthode nous a été suggérée par M. Mauguin, professeur de Minéralogie à la Sorbonne.

faisceau direct. Nous employions un tube Philips à foyer très fin, avec anticathode de tungstène; il fonctionnait au régime de 2 mA. sous 70 KV ⁽¹⁾. Le temps de pose est assez considérable, par suite de l'épaisseur réduite du cristal.

Pour les acides malonique et glutarique, dont les cristaux α doivent être constamment chauffés, et n'offrent pas de surface bien réfléchissante, nous avons simplement adapté aux diagrammes de Laue l'appareil pour diagrammes de rotation que nous allons décrire.

Les symétries reconnues, la mesure précise des paramètres de la maille s'obtient par des *diagrammes de rotation*. Il existe de nombreux types de chambres spectrographiques — leurs différences se réduisent à quelques détails de construction — qui permettent le réglage d'un cristal et son entraînement autour d'un axe exactement repéré. Nous en avons nous-même réalisé un modèle aussi simple et souple que possible.

Le cristal est maintenu, par l'intermédiaire d'un fil de verre, dans une petite pince en acier portée par une tige de 30 mm. environ. A la partie inférieure, cette tige est soudée à une bille d'acier qui peut se mouvoir en une cavité sphérique, et incliner le cristal dans la direction voulue. On opère ensuite le centrage grâce à un système de translations suivant trois axes perpendiculaires. L'ensemble de cette tête de goniomètre est porté par un axe en acier, au centre de la plaque de laiton circulaire qui forme la partie inférieure de la chambre radiographique : l'entraînement se fait par une poulie au-dessous de cette plaque. Un système de pieds aux logements minutieusement repérés permet de déplacer la chambre et de la ramener ensuite à la position exacte qu'elle occupait. L'appareil se complète d'une paroi cylindrique en laiton, qui porte le film et les collimateurs.

(1) Ce tube avait été mis aimablement à notre disposition par M. Dauvillier.

Nous avons utilisé deux cylindres de dimensions différentes : le premier mesure 115 mm. de diamètre en sorte que, sur un parallèle, 1 mm. représente 1° d'arc ; le diamètre du second est de 77 mm., 2 mm. équivalent alors à 3° ; du premier appareil au second le temps de pose est réduit environ de moitié. Un étalonnage préalable avec un cristal de calcite nous a donné un contrôle utile des mesures géométriques.

La plaque de bronze qui forme la base de tout le dispositif porte encore, sur une glissière, un microscope à faible grossissement pour les réglages. Pour rendre possible le repérage d'axes que ne matérialise aucune arête visible sur le cristal, nous avons ajouté au réticule un troisième fil mobile dans le plan des deux autres ; on peut l'amener, par un réglage préalable, à faire avec le fil vertical tel angle que l'on désire.

Pour obtenir certains diagrammes cylindriques où la lame cristalline mince doit tourner autour de la normale aux faces développées, il est commode de disposer d'un collimateur incliné sur l'axe de la chambre ; le cristal se présente alors aux rayons suivant un plus grand diamètre apparent, et la réflexion en est plus nette ⁽¹⁾.

(1) MAUGUIN, *Bull. Soc. Fr. Min.* 51, 303 (1928).

On déduit des mesures sur le cliché la « période d'identité » suivant l'axe de rotation, soit par un procédé graphique, soit à l'aide du calcul suivant.

Les rayons X arrivent suivant SO (fig. 12) ; OB est l'axe de la chambre, incliné d'un angle α sur la perpendiculaire OA au faisceau. En O est disposé un cristal, qui tourne autour de l'axe OB. Supposons qu'il existe un rayon OR réfléchi dans le plan de OS et de OB, qui va former une tache de diffraction sur la strate d'ordre n du diagramme (la figure est faite pour l'ordre + 1).

Soit $OC = d$ l'équidistance des plans (P) du cristal qui donnaient lieu suivant OR à une réflexion d'ordre n . D'après la loi de Bragg,

$$n\lambda = 2d \sin \theta,$$

θ étant l'angle sous lequel SO rencontre les plans (P).

L'étude des formes α instables des acides malonique et glutarique nous a conduit à compléter d'un *thermostat* notre chambre spectrographique. Cet appareil se compose essentiellement d'un tube en cuivre mince de 22 mm. de diamètre, évidé presque totalement sur une longueur de 25 mm. (fig. 13). Au-dessous, un jupon en fer tronconique porte contre sa

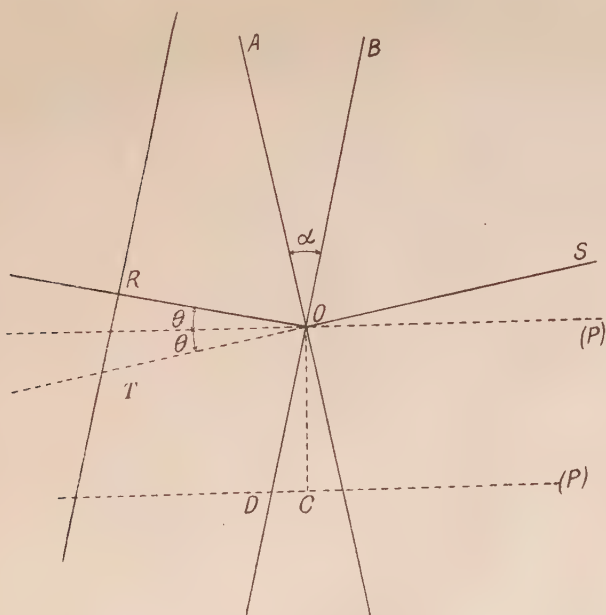


Fig. 12.

Soit $OD = a$, la période d'identité cherchée suivant l'axe de rotation OB :

$$d = a \cos (\alpha - \theta), \quad n\lambda = 2a \sin \theta \cos (\alpha - \theta);$$

$$a = \frac{n\lambda}{2 \sin \theta \cos (\alpha - \theta)} \quad (1)$$

Reste à calculer θ connaissant, par les mesures effectuées sur

paroi intérieure une résistance chauffante enroulée en boudin et partiellement noyée dans un ciment d'alundum. La partie évidée du tube est fermée par une fenêtre cylindrique en cellophane collée sur un cadre de fil de cuivre que l'on peut faire glisser le long du tube. Celui-ci s'appuie, par l'intermédiaire de bras horizontaux, sur la circonférence supérieure du cylindre porte-film dont on a retiré le couvercle. Deux fils conducteurs gainés amènent le courant à la résistance chauffante. Dans l'axe de la colonne est maintenu un thermomètre dont le réservoir se trouve un peu au-dessus du cristal : celui-ci occupe le centre c de la partie évidée. La fermeture du circuit provoque un courant ascendant d'air chaud qui suffit à maintenir constante la température à 1° ou 2° près. Aux températures de nos expériences, le film, placé à quelques centimètres dans une enveloppe de

le film, la distance RT de la strate d'ordre n à la strate zéro (celle de la tache centrale).

Écrivons que, dans le triangle ORT , les sinus des angles sont proportionnels aux côtés opposés :

$$\frac{\sin 2\theta}{RT} = \frac{\cos (2\theta - \alpha)}{OT} ;$$

donc :

$$\frac{\cos (2\theta - \alpha)}{\sin 2\theta} = \cotg 2\theta \cos \alpha + \sin \alpha = \frac{OT}{RT} ;$$

$$\cotg 2\theta = \frac{OT}{RT} \frac{1}{\cos \alpha} - \tg \alpha, \quad \text{avec } OT = \frac{r}{\cos \alpha} ;$$

r désigne le rayon de la chambre spectrographique.

$$\cotg 2\theta = \frac{1}{RT} \frac{r}{\cos^2 \alpha} - \tg \alpha.$$

Si, l'ordre n était négatif — si R était de l'autre côté de la tache centrale T — il suffirait de changer, dans la dernière équation, α en $-\alpha$. Les quantités $\frac{r}{\cos^2 \alpha}$ et $\tg \alpha$ sont connues une fois pour toutes ; lorsqu'on a calculé pour chaque strate $\cotg 2\theta$, on en tire la valeur de θ et la relation (1) donne α . On prend pour α la moyenne des valeurs obtenues pour les différents ordres n .

papier noir, ne souffre pas d'échauffement excessif : un dispositif de refroidissement par circulation d'air avait été préparé, mais il est demeuré sans utilisation.

Pour que les opérations de réglage s'accomplissent elles-mêmes à une température supérieure au point de transition, un montage est prévu, qui maintient en place le thermostat quand on a retiré le cylindre porte-film. Il suffit alors de faire

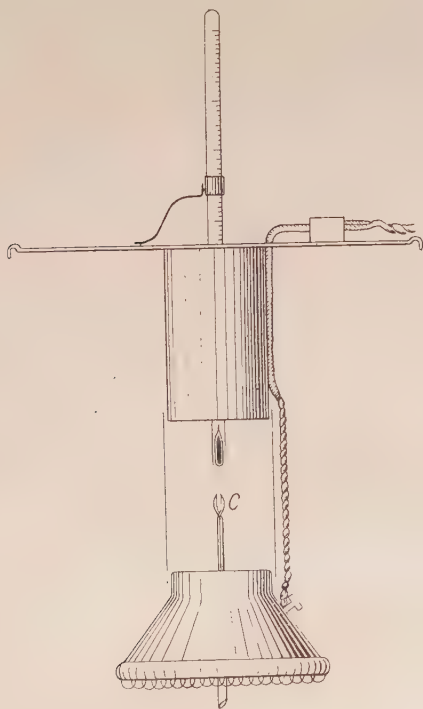


Fig. 13. — Thermostat
pour une chambre à diagrammes de rotation.

glisser la fenêtre de cellophane en augmentant un peu le courant de chauffe.

Le même montage est utilisé lorsque l'appareil doit servir à prendre des clichés de Laue. Le cylindre porte-film est

remplacé par un collimateur qui se centre sur la rainure inférieure de la chambre, tandis qu'un châssis, mobile sur une glissière, présente la plaque à la distance voulue. On a réglé le cristal au préalable, à l'aide du microscope, d'abord dans le plan de symétrie des appareils — il s'agit de lames d'épaisseur très faible — puis, par une rotation repérée sur un cercle gradué, dans la position perpendiculaire. Le faisceau X rencontre alors normalement la face dominante.

Le réglage de certains cristaux α d'acide malonique présente une difficulté spéciale, par l'absence de contours géométriques définis des petites lames obtenues. Une solution consisterait à adapter à la lunette viseur un dispositif permettant l'observation en lumière polarisée. A cause du thermostat, cette installation présentait des difficultés et nous y avons renoncé ; l'obstacle fut levé de la façon suivante, moins rapide peut-être mais aussi satisfaisante.

Sous un microscope polarisant, muni d'une platine chauffante, l'on amène le cristal, qui est orthorhombique, dans une position d'extinction. Sur une feuille de papier à côté du microscope, l'opérateur dessine les contours de son cristal et note quels points se trouvent sur l'un des fils du réticule. Il n'y a plus ensuite qu'à coller un fil de verre au cristal et à le disposer sur la tête de goniomètre. On achève le réglage afin que le fil de réticule du microscope viseur passe par les points repérés. Ces manipulations sont délicates, parce que le cristal ne doit jamais revenir à la température du laboratoire.

III. — Résultats.

A l'exception de la forme β de l'acide malonique, nous avons étudié aux rayons X *deux formes différentes* pour les trois acides qui suivent immédiatement l'acide oxalique dans la série des diacides saturés normaux. L'existence de ce dimorphisme n'avait pas été signalé encore, et les formes α que nous décrivons étaient inconnues pour ces composés.

1. **Acide malonique.** — *Forme β .* Les cristallographes ⁽¹⁾ décrivent une forme *triclinique* aux caractéristiques suivantes :

$$a : b : c = 0,6708 : 1 : 0,3423,$$

$$\alpha = 76^{\circ}38' \quad \beta = 100^{\circ}6' \quad \gamma = 70^{\circ}2'.$$

Forme α . — Comme nous le faisons remarquer en décrivant leur mode de préparation, les cristaux α s'obtiennent sous deux apparences nettement différentes. L'étude aux rayons X montre qu'il s'agit seulement de deux facies d'une même forme cristalline. Dans le cristal strié, la face dominante est (001), tandis que le cristal obtenu par solidification très lente est aplati suivant (010).

L'étude des symétries par les diagrammes de Laue a montré l'existence de trois axes binaires, perpendiculaires deux à deux : c'est donc au système *orthorhombique* qu'appartient la forme α .

Nous avons mesuré les paramètres principaux par des diagrammes de rotation autour des trois axes. Le cristal strié nous a donné avec précision l'axe b , par une rotation autour de la direction des stries. Dans les diagrammes correspondant à a et c , au contraire, un grand nombre de taches se trouvaient dédoublées, attestant une structure cristalline assez imparfaite.

Le cristal aplati suivant (010), bien que moins commode pour les réglages, à cause de l'absence de toute arête visible, a permis cependant, par rotation autour des directions d'extinction optique, la mesure des paramètres a et c .

$$a = 8,70 \text{ \AA} ; \quad b = 11,53 ; \quad c = 17,05 \text{ } ^{(2)}$$

⁽¹⁾ GROTH, *Chemische Krystallographie*, III Theil, 1910.

⁽²⁾ *Discussion.* — La formule qui donne dans un diagramme cylindrique, la période d'identité a suivant l'axe de rotation est :

$$a = \frac{n\lambda}{\sin 2\theta}$$

où θ représente l'angle de diffraction relatif à une tache située à

Le volume de cette maille, et la densité connue pour la forme β (1,618) qui est sans doute peu différente de celle de la forme α , permettent de calculer le nombre de molécules par cellule élémentaire : ce nombre est égal à 16 ⁽¹⁾. Nous sommes donc en présence d'une maille géante, et il se peut que ces dimensions considérables ne soient pas sans rapport avec le défaut de cohésion et de stabilité du cristal.

La transformation des formes α et β l'une en l'autre présente des anomalies. Pour les acides succinique et glutarique, le passage se détermine sur des diagrammes de poudre avec grande précision. Au contraire, pour le terme qui nous occupe, le spectre persiste semblable à lui-même jusque vers 90° ; au-dessus, les raies disparaissent : la couche microcristalline se sublime, sans qu'on puisse déceler l'apparition d'un spectre nouveau. De même on peut chauffer un cristal β jusqu'au voisinage du point de fusion sans observer de modification dans son aspect extérieur.

Au contraire, laissons revenir un cristal α à la tempéra-

l'intersection de la strate d'ordre n et de la génératrice qui passe par la tache centrale.

λ est égal à $1,5386 \text{ \AA}$; c'est la longueur d'onde de la radiation $K\alpha$ du cuivre, obtenue en prenant la moyenne des raies $K\alpha_1$ et $K\alpha_2$ sans oublier que α_1 est deux fois plus intense que α_2 . L'erreur relative est inférieure à 10^{-4} , donc négligeable.

Sur $\sin 2\theta$, l'erreur relative est, pour les petits angles, sensiblement la même que sur $\tan 2\theta$ que l'on mesure en divisant la distance entre deux taches homologues par le diamètre de la chambre. La première longueur est connue à $1/10^6$ de millimètre près (dans les cas les plus favorables) et sa valeur atteint en moyenne 5 cm. L'erreur relative est donc 2×10^{-3} . Quant au diamètre de la chambre, compte tenu de l'épaisseur de la couche sensible, puisque les films employés sont émulsionnés sur les deux faces — on peut admettre, après vérification au moyen d'un cristal étalon, qu'il est connu à 3×10^{-3} près environ.

L'erreur relative totale est donc environ $1/200^e$ dans les cas les plus favorables. Nous pensons que cette précision est atteinte dans presque toutes les mesures de mailles cristallines que nous présentons dans cet ouvrage.

⁽¹⁾ Le nombre expérimental exact est 15,9. On trouvera p. 66 un exemple des calculs de ce genre.

ture ordinaire; il suffira parfois de deux minutes pour qu'une lèpre blanche le couvre tout entier et que l'opacité soit totale. Ainsi que nous l'avons déjà signalé, la transformation de α en β paraît se poursuivre, une fois amorcée, à une température où elle ne s'amorcerait pas spontanément. Il est difficile de se rendre compte si une élévation notable de température arrêterait la transformation, à cause des dangers de sublimation.

Il nous a paru — mais ces observations auraient besoin d'être confirmées par une étude systématique, — que le cristal strié résistait à une température ($60-65^{\circ}$) où l'autre ne se conserve plus.

Donc, pour l'acide malonique, nous n'avons pas pu mesurer une température de transformation de la forme β en α . Ce passage ne s'opère en totalité, semble-t-il, que par l'intermédiaire de la fusion.

Le retour de la forme α à β s'observe au contraire facilement. Mais la grande influence du facteur temps dans la transformation ne nous a pas permis de définir la température précise où s'opère le phénomène. En proposant 80° , nous n'indiquons qu'une frontière assez extensible du domaine où la forme α peut se conserver.

2. Acide succinique $\text{HOO} \cdot \text{C} - \text{CH}^2 - \text{CH}^2 - \text{COOH}$. — *Forme β* . — Cette forme, *monoclinique prismatique*, est connue depuis longtemps par les cristallographes. Miss Yardley ⁽¹⁾ en a fait aux rayons X l'étude complète, et en a tiré des conclusions sur la structure probable des cristaux et la position des atomes. Nous avons repris ces mesures, en ce qui concerne les paramètres principaux de la maille. Et nous avons obtenu, en bon accord avec cet auteur, aux erreurs près d'expérience.

$$a = 5,06 \text{ \AA}; \quad b = 8,81 \text{ \AA}; \quad c = 7,57 \text{ \AA}.$$

(1) *Proc. Roy. Soc.*, 105 A, 1924, p. 451.

Cette mesure de c est relative à un angle monoclinique $\beta = 133^{\circ}37'$ ⁽¹⁾.

Forme α . — Les cristaux préparés par solidification très lente se présentent en petites lames minces, qui peuvent s'étudier à température ordinaire. Celle qui nous a permis d'obtenir tous nos diagrammes mesure $2,5 \times 0,5 \times 0,1$ mm. environ, et son poids n'excède pas $1/5$ de mgr. Au microscope, l'extinction se fait suivant la plus grande arête et suivant la direction perpendiculaire. En lumière convergente, la forme des franges noires indique que le plan des faces développées contient les deux axes optiques. Une autre arête se distingue, inclinée sur la précédente de $64^{\circ}15'$ — cet angle a été calculé d'après les diagrammes; la mesure directe au microscope est moins précise. Comme nous l'avons signalé en décrivant leur préparation, ces lames α se conservent à la température ordinaire, lorsqu'on les a refroidies rapidement après solidification.

Le diagramme de Laue obtenu avec un faisceau perpendiculaire aux grandes faces révèle la présence d'un axe binaire parallèle aux rayons incidents. Si l'on dirige dans un nouvel essai le faisceau parallèlement aux faces développées, les taches de diffraction indiquent un plan de symétrie perpendiculaire à l'axe binaire. On peut donc conclure à la forme *monoclinique* du cristal étudié qui est aplati suivant (010). Remarquons en passant que cette orientation parallèle du plan de symétrie et des faces les plus développées se rencontre fréquemment dans la forme β .

Les paramètres principaux de la maille s'obtiennent par trois diagrammes de rotation : autour des deux arêtes $[100]$

(1) Plusieurs auteurs donnent pour l'acide succinique une « grande distance réticulaire » $4,43 \text{ \AA}$ analogue aux périodes de stratification des acides à poids moléculaire plus élevé. Cette distance est ici simplement l'intervalle des plans (020) de la forme β ; la frange correspondante est un anneau de Debye-Scherrer intense, et non une raie d'orientation.

PLANCHE II
F. Dupré la Tour

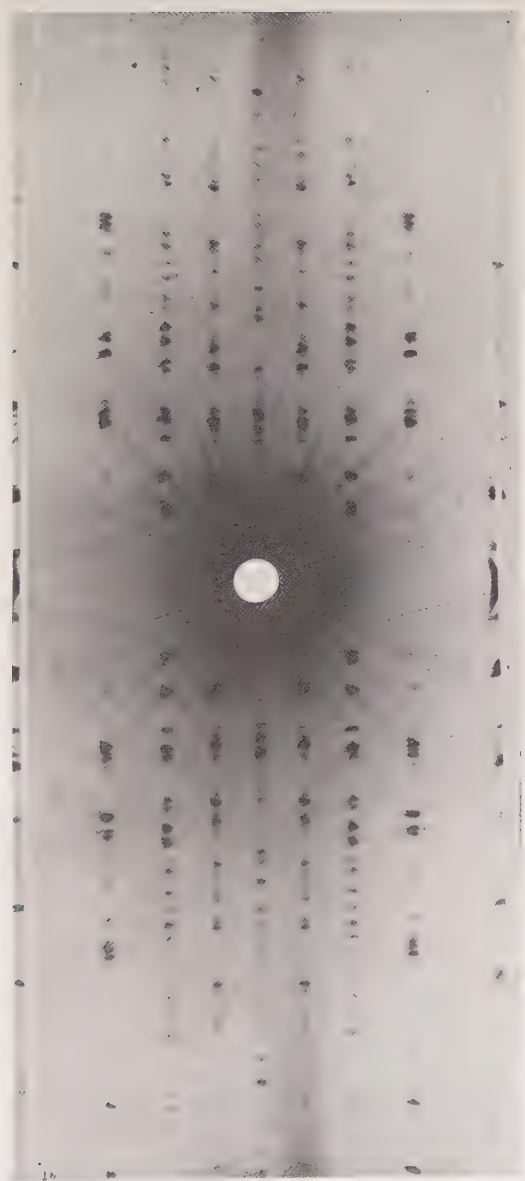


Diagramme de rotation d'acide succinique β autour de $[010]$.

et $[001]$ visibles dans le plan des faces, et autour de la perpendiculaire à celui-ci (axe binaire $[010]$). Pour ce dernier cliché, nous avons utilisé le dispositif de chambre inclinée décrit ci-dessus (p. 53). La mesure a d'ailleurs été précisée ensuite par un diagramme d'oscillation, qui fait connaître l'équidistance des plans (010) : cette distance est un sous-multiple entier de la période d'identité suivant l'axe $[010]$.

Le résultat de nos mesures est le suivant :

$$a = 5,70 \text{ \AA} ; \quad b = 26,28 \text{ \AA} ; \quad c = 7,57 \text{ \AA} ; \quad \beta = 115^{\circ}45'.$$

Pour rechercher le *groupe de symétrie* de l'acide succinique α , nous avons employé la méthode graphique décrite par M. Mauguin dans deux articles du *Bulletin de la Société Française de Minéralogie* ⁽¹⁾. Cette méthode permet de déterminer rapidement, pour chaque tache d'un diagramme de rotation, les indices du plan réflecteur qui lui a donné naissance ; elle utilise les propriétés du *réseau polaire*.

Supposons, autour du cristal étudié qui en occupe le centre, une pellicule sphérique de rayon R où s'inscrit le diagramme de rotation. Soit I (fig. 14) le point où le faisceau direct, de longueur d'onde λ , perce la pellicule, après avoir traversé le cristal. Avec le point I pour origine, construisons le réseau polaire. L'échelle en est choisie de telle sorte qu'à une longueur λ mesurée dans le réseau cristallin, corresponde, dans le réseau polaire, une longueur R . Faisons tourner ce réseau polaire autour d'un axe parallèle à l'axe de rotation du cristal et passant par le point I . Des considérations géométriques immédiates font voir que chaque tache P de diffraction, qui provient de la réflexion des rayons X sur le plan (hkl) du cristal, coïncide avec le point où le nœud (hkl) du réseau polaire vient percer la sphère.

Cette coïncidence dans l'espace peut se représenter dans

(1) 48, janvier-février 1926 ; 51, 1928, p. 285.

un plan, où l'on projette à la fois la pellicule sphérique et le réseau polaire. Un cercle divisé par des rayons de distance angulaire connue projette la sphère avec ses méridiens. On y reporte les taches du diagramme de rotation ⁽¹⁾. On représente en projection, d'autre part, le réseau polaire, par un double système de droites, sur une feuille de papier transparent. On superpose ensuite ce nouveau tracé au précédent,

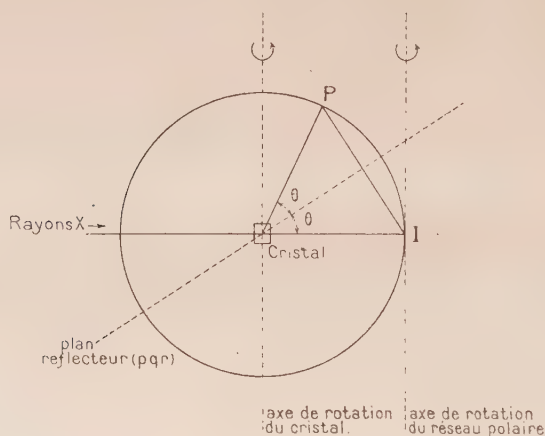


Fig. 14.

en faisant coïncider l'origine du réseau polaire avec le point qui correspond, sur le diamètre origine du cercle divisé, au point I de sortie des rayons X. Ce point restera fixe pendant la rotation.

Lorsqu'on fait tourner la feuille de papier transparent autour du point fixe, un des sommets A' du réseau polaire

(1) Le diagramme réel est cylindrique. On passe au diagramme sphérique par une correspondance simple des coordonnées. En projection, la coordonnée radiale répond à la cote de la tache au-dessus du plan horizontal de projection; la coordonnée azimutale ne change pas.

projeté va rencontrer, sur le cercle, la projection de la tache A ; dans l'espace, un nœud du réseau polaire traverse alors la sphère. Les coordonnées de ce nœud donnent immédiatement les indices de la tache A.

Il est commode, pour éviter les confusions, de remplacer la rotation complète du cristal par une série d'oscillations dans un domaine angulaire restreint : on n'a plus à identifier, dans chacun des diagrammes, qu'un petit nombre de taches.

Pour l'acide succinique α , nous avons choisi un axe de rotation parallèle à la rangée $[301]$ du réseau cristallin ; cette rangée se trouve, dans le cas particulier, sensiblement perpendiculaire au plan (100) ⁽¹⁾. Les réglages optiques sont alors facilités — l'axe est perpendiculaire à l'arête la plus longue, dans le plan de la petite lame ⁽²⁾. On construit le réseau polaire à l'aide d'une maille multiple orthorhombique, ce qui simplifie un peu les opérations.

Voici le tableau de quelques taches identifiées. Seules les taches (140), (180), (080), sont vraiment intenses.

h	k	l	h	k	l	h	k	l	h	k	l
$\bar{3}$	0	4	$\bar{1}$	3	3	0	6	2	$\bar{1}$	10	2
0	1	1	2	3	3	$\bar{1}$	6	2	2	10	2
1	1	1	2	3	1	3	6	2	0	11	3
$\bar{1}$	1	1	1	4	0	1	6	2	2	11	3
0	2	2	3	4	0	0	7	3	1	16	0
$\bar{1}$	2	2	2	4	2	$\bar{1}$	7	3			
2	2	2	1	5	3	0	8	0			
3	2	2	2	5	3	1	8	0			
0	3	3	0	5	3	0	10	2			

(1) On remarque en effet, entre les paramètres de la maille, la relation suivante : $\frac{c}{3a} = \cos \beta$.

(2) Voir plus haut, p 60, la description du cristal.

La somme $k + l$ des deux derniers indices est, pour chaque tache, un nombre pair. Donc, dans le réseau polaire, la face (100) est centrée. En passant au réseau cristallin, on retrouve une face (100) centrée. Le groupe de translation est

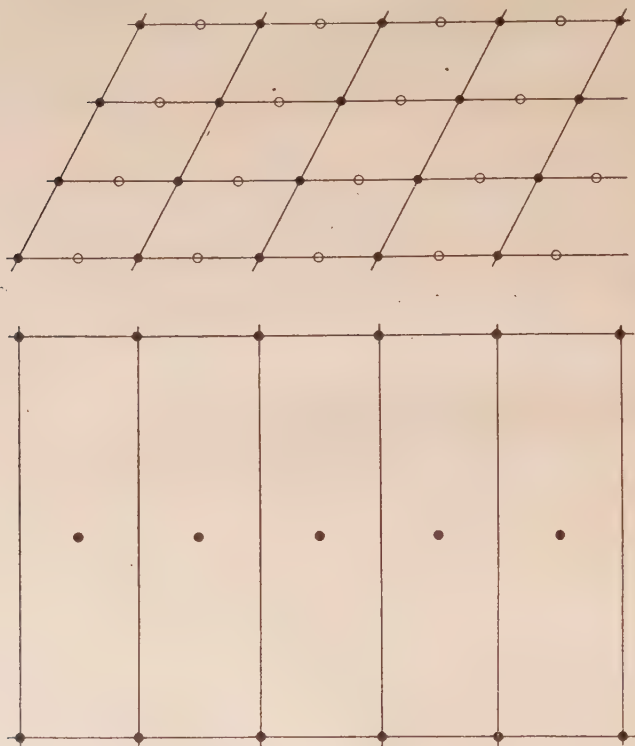


Fig. 15. — Réseau cristallin de l'acide succinique α . En haut : un plan parallèle à (010); au-dessous : un plan parallèle à (100).

donc Γ'_m . Deux groupes de symétrie demeurent possibles : C_{2h}^3 et C_{2h}^6 . Le second est exclu par la présence de la tache $(\bar{3}04)$. Le groupe de symétrie est donc C_{2h}^3 .

Nous n'avons pas cherché à discuter en détail le facteur de

structure. Notons pourtant quelques remarques sur l'intensité relative des taches :

— dans la rotation autour de l'axe binaire $[010]$, les strates d'ordre 4, 8... contiennent des taches plus intenses ;

— dans la rotation autour de la rangée $[301]$, les taches fortes se trouvent sur les strates d'ordre 3, 6...

— le groupe des plans (010) parallèles au plan de symétrie ne donne pas de réflexion sensible avant le 8^e ordre.

— les taches les plus intenses sont produites par des plans de la zone $[001]$.

La comparaison des paramètres de la maille élémentaire dans la forme β et dans la forme α suggère les remarques suivantes :

1^o *La longueur de l'axe c n'a pas varié dans la transformation.* Si nous comparons sa valeur $7,57 \text{ \AA}$ à celle du même axe dans les diacides immédiatement supérieurs (⁽¹⁾) (acide en C^6 : 10,02 ; acide en C^8 : 12,58) nous voyons que l'acide en C^4 , aux allures souvent individualistes, suit à ce point de vue la progression de la série.

Autre coïncidence suggestive : le produit $ab \sin \beta$ est égal, pour la forme β , à $32,3 \text{ \AA}^2$, et pour la forme α à $33,7 \text{ \AA}^2$. Ces nombres sont du même ordre que celui qui correspond aux chaînes carbonées aliphatiques (monoacides et diacides supérieurs, etc., 36,5 environ).

Faut-il voir en tout ceci l'indice que la molécule d'acide succinique, malgré le nombre faible d'atomes de carbone, posséderait un axe, qui serait parallèle à c , comme pour les termes immédiatement supérieurs ? Cette hypothèse s'accorderait bien avec ce fait que les plans de la zone $[001]$ donnent les taches les plus intenses.

2^o *a s'est allongé de 15 0/0 environ ; l'angle de a et c s'est aussi notablement modifié ;*

3^o *b s'est allongé dans des proportions considérables. Le*

(⁽¹⁾) CASPARI, *loc. cit.*

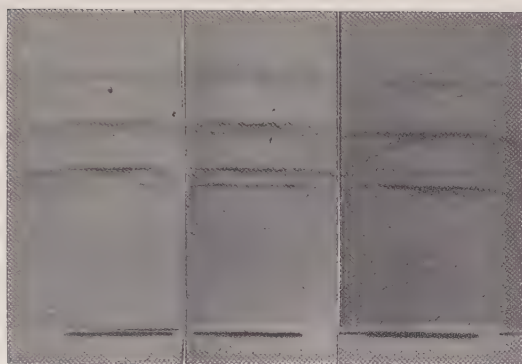
diagramme correspondant présente des taches assez peu intenses en lignes très serrées; mais une sur quatre de ces lignes de taches est notablement renforcée. La distance de ces strates formées de taches fortes correspond à une période d'identité de $6,57 \text{ \AA}$: il faut donc supposer que la structure du cristal se répète, presque semblable à elle-même, tous les $6,57 \text{ \AA}$;

4° le nombre de molécules contenues dans la cellule élémentaire s'est modifié lui aussi. Le volume de la maille α , calculé d'après les mesures précédentes, est $1021 \text{ \AA}^3$. Si l'on cherche d'autre part une valeur approximative de la densité par les méthodes usitées en cristallographie (balance de Westphal), on trouve un nombre voisin de 1,536. Comme la molécule d'acide succinique pèse $\frac{118,05 \times 1,66}{1,008} 10^{-24} \text{ gr.}$ ($1,66 \times 10^{-24} \text{ gr.}$ étant le poids de l'atome d'hydrogène), le nombre de molécules par cellule élémentaire sera :

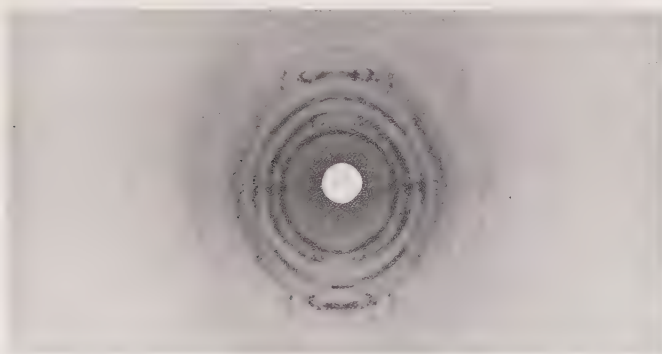
$$1,536 \times 1021 \times \frac{1,008}{118,05 \times 1,66} = 8,04 \text{ ou } 8 \text{ molécules.}$$

On voit quelles différences profondes séparent la forme α de la forme β . Si le système cristallin demeure le même, les paramètres varient dans des proportions telles qu'on peut en inférer des modifications importantes de la structure atomique du réseau. Malheureusement, il ne semble pas possible au stade actuel de la technique, de préciser avec certitude ces transformations.

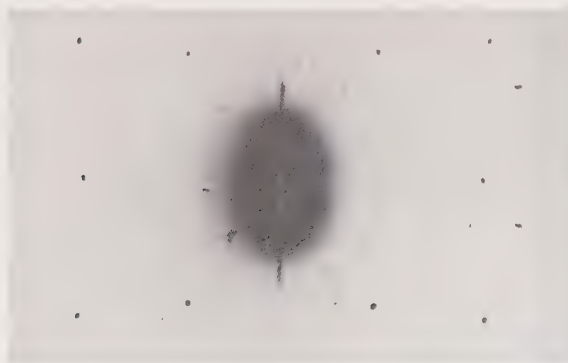
La transformation de la forme β en α se fait à 137° . Nous avons mesuré cette température par des diagrammes successifs de poudres microcristallines. A froid, le spectre est celui de la forme β parfaitement pure. Au voisinage de la température de transformation, des raies nouvelles apparaissent, et à 137° les deux spectres ont la même intensité. On peut observer sur la planche III la netteté du passage. Il n'est pas nécessaire, pour prendre cette série de clichés, de main-



140° 137° 136°
Transition de l'acide succinique (diagrammes de poudres).



Acide succinique transformé ($\zeta \rightarrow \gamma$) : diagramme de fibre.



Acide succinique α (cristal tournant).

tenir chaque température constante tout le temps de la pose : il suffit de la définir avec précision pendant quelques minutes avant de mettre le générateur en fonctionnement, et d'opérer ensuite à la température ordinaire ; nous n'avons pas remarqué d'influence nette du temps sur la transition ni de régression sensible à la forme β dans ces conditions.

Comme nous l'avons indiqué en décrivant leur préparation, *les cristaux α d'acide succinique peuvent, lorsque le refroidissement est lent, repasser à la forme β* . Nous n'avons pas cherché à examiner de près ce passage. Comme dans les autres transformations que nous avons observées d'une forme α à une forme β , le temps joue sans doute ici un rôle important : il faudrait une étude spéciale pour le définir.

Pour compléter dans une certaine mesure l'étude physique comparée des formes α et β de l'acide succinique, nous avons cherché à mesurer leurs *indices de réfraction*. Il nous a fallu recourir, ici encore, à la méthode de la « frange de Becke » ⁽¹⁾ ; les liquides d'indices régulièrement croissants étaient formés d'un mélange en proportions variables de monobromonaphtalène et d'huile de vaseline qui ne dissout pas sensiblement l'acide à froid. Les résultats ont été les suivants :

$$\begin{array}{ll} \text{forme } \beta : & n_g = 1,605 \quad n_p = 1,497 \\ \text{forme } \alpha : & n_g = 1,597 \quad n_p = 1,513. \end{array}$$

Ces indices sont relatifs à la raie jaune du sodium. L'orientation des lames suivant le plan des axes optiques ne pouvait nous donner que ces deux indices n_g et n_p . Ils suffisent pour montrer que la forme α , tout en demeurant très biréfringente, l'est notablement moins que la forme β .

3. Acide glutarique $\text{HOOC} - (\text{CH}_2)_3 - \text{COOH}$. — *Forme β* .
— Nous avons préparé, par évaporation spontanée de solu-

(1) Voir ci-dessus, p. 26.

tions à la température du laboratoire, de petits cristaux d'apparence tabulaire, bien formés quoique d'épaisseur très faible, et présentant des arêtes assez vives pour les réglages du spectrographe. Si l'on regarde le cristal au microscope polarisant en lumière convergente, un pôle apparaît dans le champ, assez voisin du centre; l'étude optique indique la probabilité d'un plan de symétrie perpendiculaire aux faces dominantes (001), et qui les coupe suivant la bissectrice de l'angle aigu du losange de base.

Cette symétrie *monoclinique* se confirme aux rayons X. On obtient comme valeur des paramètres principaux de la maille élémentaire :

$a = 10,06 \text{ \AA}$; $b = 4,87 \text{ \AA}$; $c = 17,4 \text{ \AA}$; $c \sin \beta = 12,8 \text{ \AA}$; ce qui permet de calculer $\beta = 132^{\circ}35'$; β désigne toujours l'angle « monoclinique » que font entre elles les arêtes a et c .

Les trois premiers paramètres ont été mesurés sur des diagrammes de rotation autour des trois arêtes visibles dans le cristal : la troisième n'avait guère que $1,5/10^{\circ}$ de mm. de longueur. Ce que nous appelons $c \sin \beta$ est le double de l'équidistance des plans (001) mesurée par un diagramme d'oscillation. Le facteur 2 est imposé par la connaissance de c et de la valeur approchée de β (nous n'avons pas fait de mesure goniométrique) :

Connaissant la densité (1,423) de l'acide glutarique β , on peut calculer le nombre des molécules contenues dans une cellule élémentaire : ce nombre est égal à 4.

Ces résultats sont en bonne continuité avec ceux qu'a publiés Caspari ⁽¹⁾ sur les acides immédiatement supérieurs en C^1 , C^2 , etc. La chaîne des 5 atomes de carbone est assez longue déjà pour que la suite de ces cristaux présente les caractères d'une série où les paramètres varient, d'un acide au suivant, dans le même sens et dans des proportions sen-

(¹) *Journ. Chem. Soc.*, 1928, p. 3235.

siblement identiques. Seul l'acide malonique, qui est le premier de ces termes impairs, offre des singularités fortement accentuées.

Nous avons déterminé le *groupe de symétrie* de l'acide glutarique β , par la méthode graphique que nous avons décrite à propos de l'acide succinique α . L'axe choisi pour les diagrammes d'oscillation coïncidait ici avec la rangée [010] du cristal. Voici le tableau des taches identifiées :

Indices	Inten- sité	Indices	Inten- sité	Indices	Inten- sité	Indices	Inten- sité
0 0 2	6	1 1 0	10	2 1 13	1	5 2 7	2
0 0 4	3	0 1 1	10	1 1 6	7	1 2 7	ϵ
0 0 8	2	1 1 4	5	1 1 8	3	4 2 4	6
0 0 10	1	3 1 0	4	1 1 2	3	0 2 6	4
2 0 0	10	4 1 1	6	3 1 6	7	7 2 9	ϵ
4 0 0	1	6 1 3	2	2 1 5	4	1 2 5	3
6 0 6	4	1 1 10	1	2 1 3	5		
2 0 8	3	6 1 7	3	3 1 2	5		
4 0 6	8	2 1 1	5	5 1 10	3		
4 0 8	6	2 1 7	ϵ	2 2 2	4		
6 0 10	1	2 1 3	5	4 2 2	3		
8 0 12	3	5 1 6	4	1 2 3	5		
6 0 12	2	3 1 10	3	1 2 7	4		
6 0 2	1	3 1 12	ϵ	2 2 10	ϵ		

A côté des indices, nous avons représenté par un nombre l'intensité de la tache correspondante. Ces nombres sont à interpréter de la façon suivante :

10	Très intense
9, 8, 7	Intense
6, 5, 4	Moyenne
3, 2, 1	Faible
ϵ	Très faible.

Les mesures sont relatives : elles ont été faites à l'œil et ne prétendent pas à une exactitude minutieuse.

Pour toutes les taches identifiées, la somme $h + k + l$ est un nombre pair. La maille élémentaire du réseau polaire est donc une vaste cellule dont toutes les faces sont centrées. En repassant au réseau cristallin, nous trouverons une maille centrée. Le groupe de translation est donc Γ'_m , et l'on ne peut hésiter qu'entre deux groupes de symétrie, C_{2h}^3 et C_{2h}^6 . Comme les taches ($h0l$) disparaissent lorsque h ou l est impair, il y a un plan de symétrie translatoire, et le groupe de symétrie, déterminé aux rayons X, est C_{2h}^6 .

Forme α . — Lorsqu'on fait cristalliser de l'acide glutarique par fusion et lente solidification, on obtient des cristaux dont la configuration géométrique et l'apparence optique semblent identiques à celles que nous avons décrites pour la forme β . Mais au bout de quelques minutes, si le cristal examiné est maintenu à la température du laboratoire, on le voit blanchir et devenir opaque — indice d'un passage à une autre variété cristalline. De fait, les diagrammes de poudres confirment l'existence de deux formes différentes β et α ; on obtient la première par l'évaporation d'une solution d'acide, et la seconde en faisant cristalliser l'acide fondu.

L'étude cristallographique précise, entre les deux variétés, les similitudes et les différences. On trouve pour a et b des valeurs voisines d'une forme à l'autre. Pour la forme α , qui demeure *monoclinique*,

$$a = 10,34 \text{ \AA} ; \quad b = 5,08.$$

c n'a pas pu être mesuré directement, faute d'un cristal assez épais — les seules faces développées sont celles qui contiennent les axes a et b — mais, lorsqu'on fait tourner la petite lame autour de la normale à (001) , on obtient sur le film une série de strates finement dessinées : pour la forme β au contraire, une rotation autour de cette direction ne donne pas de strates. Cette particularité de la forme α nous a permis d'achever la description de la cellule élémentaire.

On obtient pour période d'identité, suivant cet axe de rotation :

$$c \sin \beta \times \bar{n} = 25,56 \text{ \AA},$$

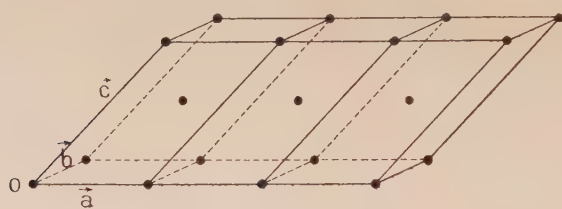
le double de l'équidistance $12,78 \text{ \AA}$ des plans parallèles aux faces développées que l'on mesure par un diagramme de cristal tournant.

La distribution des taches sur les strates du diagramme nous a permis de déterminer, par la méthode graphique, la répartition des nœuds dans le réseau cristallin. On constate en effet — si l'on appelle provisoirement c la période d'identité suivant la normale à (001) — que les taches (hkl) disparaissent lorsque la somme $k + l$ est impaire, ainsi que les taches (hOl) pour h impair. On obtient donc un ensemble de parallélépipèdes rectangles à faces centrées; le réseau possède un plan de symétrie translatore avec glissement parallèle à a . Le groupe de symétrie auquel correspond cet édifice est C_{2h}^6 .

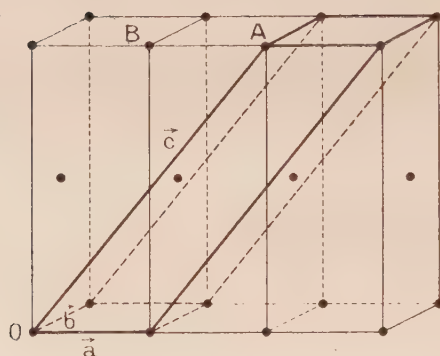
Sachant que le cristal ne comporte en réalité qu'un plan de symétrie, on doit chercher la position véritable de l'axe c en joignant dans le plan de symétrie deux nœuds convenablement choisis sur des niveaux différents. Si nous préférons le groupe O et A plutôt que O et B par exemple (fig. 16), c'est en premier lieu pour attribuer aux taches les plus intenses des indices (200) et (111) aussi faibles que possible; c'est aussi pour conserver entre les angles des axes a et c de l'une et l'autre forme, la similitude que nous observons entre les autres paramètres correspondants des deux formes.

Une autre considération entre en jeu pour le choix de l'axe AB, c'est la longueur c de cet axe. Malgré l'impossibilité, à l'heure actuelle, de déterminer dans le détail la configuration des molécules et la position des atomes dans des composés aussi complexes, il semble établi par tout un ensemble de recherches parallèles sur les mono et les diaci-

des ⁽¹⁾, que la molécule s'allonge suivant l'axe c du cristal : dans la maille élémentaire d'acide glutarique β , comme dans celle des acides impairs immédiatement supérieurs, la lon-



Acide glutarique β



Acide glutarique α

Fig. 16.

gueur de c correspond en réalité au double de la longueur présumée des molécules.

Dans notre maille d'acide α , nous avons donc cherché une orientation de c telle que la longueur de cet axe soit voisine d'un multiple entier de la longueur de la molécule. Celui qui

(1) Voir notamment Caspari, *loc. cit.*

est représenté sur la figure correspond à 4 molécules mises bout à bout suivant leur plus grande dimension.

Le choix de l'axe OA entraîne les valeurs suivantes :

$$\beta = 129^{\circ}; \quad c = 32,9 \text{ \AA}; \quad c \sin \beta = 25,56 \text{ \AA} \text{ (}^1\text{)}.$$

La maille ainsi constituée se comporte aux rayons X comme une cellule monoclinique avec une face (100) centrée. Elle contient 8 molécules, et le calcul qui mène à ce chiffre montre que la densité de l'acide α est moindre que celle de l'acide β de 8 o/o environ, aux erreurs près d'expérience.

La maille élémentaire, donc, est une cellule vaste à faces centrées. Signalons que le diagramme de cristal tournant relatif aux faces dominantes (001) présente des franges successives à intensité alternativement forte et faible (les franges d'ordre *impair* sont affaiblies) attestant ainsi que l'on doit rencontrer tous les 6,39 Å, des plans parallèles à (001) dont la densité électronique est assez voisine : ces plans correspondraient aux extrémités des molécules successives, toutes orientées parallèlement.

Voici, avec les indices qui correspondent aux nouveaux axes, le tableau de quelques-unes des taches identifiées. Les coefficients d'intensité, qui ne prétendent pas à une grande approximation, sont à interpréter comme pour l'acide glutamique β .

(¹) Malgré tout, ce choix garde une part d'arbitraire. On aurait pu préférer un angle β plus grand ($140^{\circ}28'$). Les indices des deux taches fortes seraient (110) et (202). On aurait une maille monoclinique *centrée*.

Indices	Inten- sité	Indices	Inten- sité	Indices	Inten- sité	Indices	Inten- sité
0 0 2		0 1 1	6	2 1 7	7	4 1 9	ε
0 0 4		0 1 3	10	2 1 5	6	5 1 9	ε
0 0 6		0 1 5	8	2 1 3	6	6 1 11	ε
0 0 8		0 1 9	8	2 1 1	8	1 2 0	2
2 0 2	4	0 1 13	3	2 1 1	9	1 2 4	3
2 0 0	10	1 1 3	6	3 1 11	3	2 2 4	1
2 0 2	8	1 1 1	6	3 1 9	1	2 2 4	5
2 0 4	2	1 1 1	10	3 1 3	1	2 2 8	1
2 0 6	4	1 1 3	8	3 1 1	3	2 2 10	1
2 0 8	9	2 1 9	8	4 1 7	1	2 2 12	ε

Si nous comparons les formes α et β de l'acide glutarique, nous voyons que, d'une variété cristalline à l'autre :

1° le volume de la maille élémentaire est à peu près doublé, tandis que la densité décroît légèrement ;

2° les paramètres a et b conservent presque la même valeur relative, et des valeurs absolues très voisines aussi ;

3° l'axe c a pris, dans la forme α , une valeur un peu inférieure au double de celle que l'on mesure dans la forme β ; l'angle aigu de c et a a légèrement augmenté, en sorte que la hauteur de la cellule élémentaire a sensiblement doublé (25,56 au lieu de 12,8) ;

4° Si l'on calcule le produit $ab \sin \beta$ qui mesure la surface d'une section de la cellule élémentaire par un plan perpendiculaire à l'axe c , on trouve, pour l'acide glutarique β , $36,1 \text{ \AA}^2$.

Ce chiffre est identique, aux erreurs près d'expérience, aux $36,5$ et $36,4 \text{ \AA}^2$ que nous avons calculés pour les produits analogues concernant l'acide palmitique α et l'acide stéarique β (*supra*, chap. II). Nous faisons remarquer alors, à la suite d'auteurs comme Müller, Brill et Meyer, Caspari, que cette constance se retrouve pour d'autres composés organiques à longue chaîne, comme les carbures saturés, etc.

Dans les monoacides saturés, on n'observe pas de variation, à ce point de vue, de la forme β à la forme α . Or l'aire de la section droite du prisme monoclinique est certainement en rapport avec l'aire de la section des molécules par un plan normal à leur axe, puisque celles-ci s'allongent suivant la plus grande arête du prisme. On peut en conclure que la section des chaînes carbonées demeure la même dans tous les composés que nous avons cités.

Au contraire, dans l'acide glutarique α , avec la valeur adoptée pour l'angle β , le produit $ab \sin \beta$ est égal à $40.8 \text{ \AA}^2$. Comme la longueur de la molécule a légèrement diminué, on devrait imaginer, au cours du passage de la forme β à la forme α , une sorte d'écrasement de la molécule, parallèlement à sa plus grande dimension. Si l'on adopte, pour la chaîne carbonée, la structure en zig-zag qui semble bien établie par toute une série d'études antérieures, il faut admettre que l'angle des droites qui joignent les centres des atomes de carbone successifs n'a plus la même valeur pour la molécule d'acide glutarique α ⁽¹⁾.

La transformation de la forme β en la forme α s'opère à 74° ; elle peut se définir à moins de 1° près sur des poudres microcristallines. Lorsqu'on laisse ensuite décroître la température, le retour à la forme β se produit lentement; il était total après quelques heures à la température du laboratoire. Si on laisse refroidir un cristal transparent, il devient opaque en quelques minutes: la transformation s'amorce donc rapidement.

Nous avons observé pourtant le phénomène suivant, avec des lames spécialement minces: la transparence se conservait à température ordinaire, mais le simple fait de toucher

(¹) Si nous avons choisi pour l'angle β la valeur $140^\circ 28'$ (cf. *supra*, p. 73), le produit $ab \sin \beta$ serait égal à $33,4 \text{ \AA}^2$: la molécule s'allongerait au lieu de s'écraser. Il ne paraît pas possible de décider avec certitude le sens de cette variation de la section droite.

au cristal déclanchait la transition, en détruisant l'équilibre instable.

Aux environs de 50°-60°, la forme α nous a paru stable indéfiniment, au moins plusieurs semaines. Nous signalions que cette conservation, qui est facile pour l'acide succinique même à température ordinaire, n'est pas possible pour l'acide malonique : celui-ci se sublime en effet avec une vitesse assez grande aux températures où se conserve la forme α .

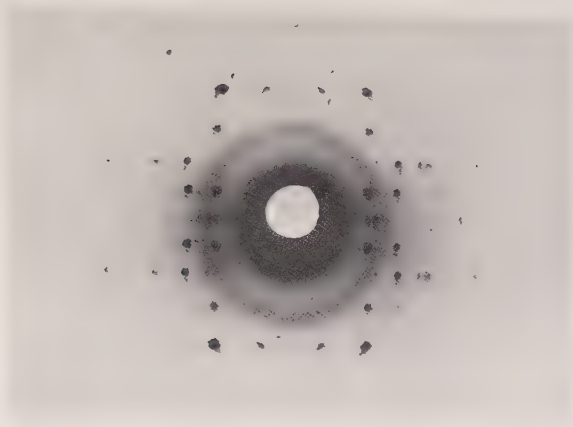
IV. — Conclusion.

Si l'on jette un regard d'ensemble sur le dimorphisme des diacides à nombre faible d'atomes de carbone, on est frappé d'abord par les caractères individuels fortement accusés de chacun des termes successifs : au point de vue des systèmes cristallins, de la valeur relative des paramètres lorsqu'on passe d'une variété à l'autre, du nombre des molécules contenues dans la maille élémentaire, de la netteté des transformations, de la stabilité, chacun des trois acides étudiés se comporte de façon différente.

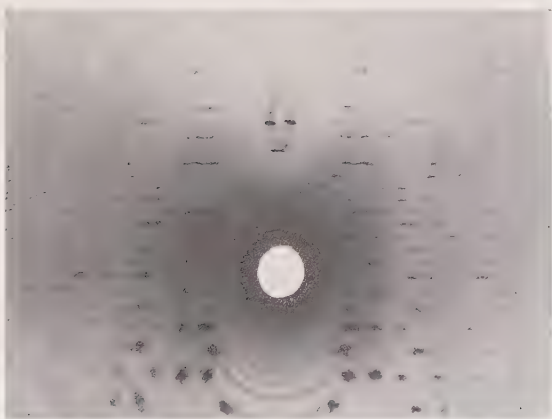
On peut noter pourtant, outre l'identité fondamentale du phénomène, des similitudes dont la plus importante est le volume relativement considérable de ces cellules à 16 ou 8 molécules. La température de transition varie aussi, d'un acide à l'autre, *grosso modo* dans les mêmes proportions que le point de fusion. Les acides succinique et glutarique présentent entre eux des affinités plus étroites : mêmes systèmes cristallins, même rapidité de transformation de β en α .

C'est bien en somme le même phénomène de dimorphisme en fonction de la température, que nous avons étudié sur les monoacides et que nous retrouverons au chapitre suivant sur les diacides à longue chaîne. L'on ne doit pas s'étonner de rencontrer ici les caractères individuels propres à tous les débuts de séries.

PLANCHE IV
F. Dupré la Tour



Acide malonique α : rotation autour de $[010]$.



Acide glutarique α : rotation autour de la normale aux plans (001) .

COMPARAISON DES FORMES β ET α DES PREMIERS DIACIDES

Acide	Système cristallin	Température de conservation	Temp. de transformation	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	β	<i>c</i> sin β	<i>ab</i> sin β	Nombre de molécules ⁽¹⁾	Groupe de symétrie
Acide malonique	forme β	Temp. ord. > 70°	(80°)	8,70 Å	11,53	17,05	90°			2 ⁽²⁾ 16	
	forme α										
Acide succinique	forme β	Temp. ord. Temp. ord.	137°	5,06 5,70	8,81 26,2	7,57 7,57	133°37' 115°45'		32,3 33,7	2 8	C _{2h} ⁽³⁾ C _{2h} ³
	forme α										
Acide glutarique	forme β	Temp. ord. > 50-60°	74°	10,06 10,34	4,87 5,08	17,4 32,9	132°35' 129°	12,8 25,6	36,1 40,8	4 8	C _{2h} ⁶ C _{2h} ⁶
	forme α										

⁽¹⁾ Il s'agit du nombre de molécules par cellule élémentaire.

⁽²⁾ Ce nombre a été déterminé par des diagrammes de rayons X.

⁽³⁾ Déterminé par Miss Yardley.

CHAPITRE IV

Le polymorphisme de quelques diacides à longue chaîne ⁽¹⁾.

En chauffant l'un des diacides saturés qui, par leur nombre d'atomes de carbone, suivent immédiatement l'acide glutarique, nous ne constatons pas, dans les diagrammes de poudre, de modification totale de la forme cristalline. Il existe cependant pour l'acide azélaïque (C⁹) un dimorphisme découvert et étudié par Caspari ⁽²⁾, dont les deux formes α et β , toutes deux monocliniques, se conserveraient à température ordinaire : elles apparaissent simultanément lorsqu'on fait cristalliser l'acide d'une solution alcoolique chaude. L'auteur n'indique pas quelle est, sur ces cristaux, l'action de la chaleur. Peut-être s'agit-il d'un phénomène différent de celui que nous étudions ici. Tout ce domaine intermédiaire réclamerait une étude spéciale.

Il faut en arriver à l'acide en C¹¹ pour observer une transformation — cette fois parfaitement nette — des diagrammes avec la température. Nous avons pu nous procurer des échantillons de certains acides supérieurs et les étudier au point de vue spécial du polymorphisme ⁽³⁾.

⁽¹⁾ F. DUPRÉ LA TOUR, *Comptes rendus*, 194, 1932, p. 622.

⁽²⁾ *Jour. Chem. Soc.*, 1929, p. 2709.

⁽³⁾ Nous devons ces corps à l'amabilité de M. Grünfeld pour l'acide en C¹¹ (Sorbonne, laboratoire de Mme Ramart-Lucas) et de M. Chuit (Genève) pour les termes supérieurs. Voir, sur ces acides, P. CHUIT, *Helvetica Chimica Acta*, 9, 264 (1926); P. CHUIT et J. HAUSSE, *ibid.*, 12, 850 (1929).

1. Méthode et appareils. — Ces acides possèdent une longue chaîne d'atomes de carbone et, tout comme les monoacides, peuvent s'orienter sur une surface solide, de verre par exemple : cette orientation se réalise déjà facilement avec l'acide glutarique β . On se contente de presser doucement la substance, assez onctueuse, sur le support de verre avec une petite spatule. La rareté de ces acides et les petites quantités dont nous disposions, ne nous ont pas permis d'essayer les orientations par évaporation de solutions et moins encore la formation de gros cristaux.

Aux rayons X, les couches orientées par pression donnent des franges fines et rectilignes. Les petits interstices de la maille cristalline s'inscrivent, comme pour les monoacides, en raies plus écartées du faisceau direct et dont les extrémités se déforment en arcs de cercle (anneaux de Debye et Scherrer).

Nous avons pris les diagrammes de ces orientations en logeant la couche mince dans le thermostat décrit au chapitre précédent pour les poudres des diacides inférieurs. La lamelle de verre est seulement remplacée par une surface cylindrique en verre, analogue à celle qui nous avait servi pour les monoacides. On pourrait même utiliser des lames planes légèrement inclinées : la très petite ouverture du faisceau X délimité par les fentes de 1 mm. suffit à assurer la diffraction suivant plusieurs ordres par les couches orientées.

Comme les distances réticulaires sont grandes, les raies d'ordres successifs sont assez serrées, et il faut placer le film assez loin de la préparation. Pour les mesures absolues de distances réticulaires, on a des résultats plus exacts en faisant osciller devant une plaque, comme on le ferait d'un cristal entier, la petite lame qui porte la couche mince orientée.

2. Résultats. — Nous avons étudié par cette méthode les acides en C^{11} , C^{13} , C^{15} et C^{17} , qui tous ont manifesté un

dimorphisme en fonction de la température. Le tableau suivant résume nos résultats.

Acides	Périodes de stratification		Températures	
	forme β	forme α	de fusion	de transition
$C^{11}H^{20}O^4$	11,3 Å	12,8 Å	108°	91°
$C^{13}H^{24}O^4$	13,35	14,6	111°-112°	?
$C^{15}H^{28}O^4$	15,05	16,8	112°-113°	?
$C^{17}H^{32}O^4$	17,1	19,2	118°	103°

L'épaisseur des strates s'est donc modifiée, d'une forme à l'autre, à peu près *dans la même proportion* que pour les

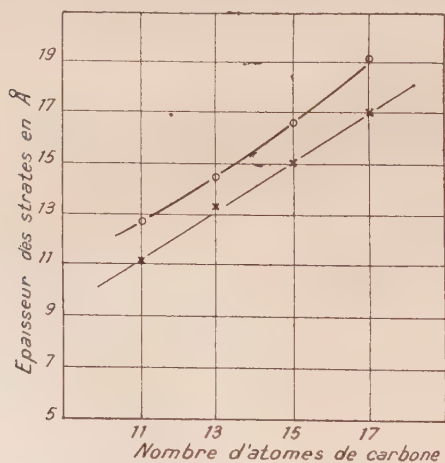


Fig. 17. — Stratifications différentes des diacides supérieurs.
forme β ; o forme α .

monoacides à longue chaîne (environ 10 0/0); et les points représentant les distances réticulaires α en fonction du nombre d'atomes de carbone dessinent une courbe très voisine d'une droite parallèle à la droite des intervalles β (fig. 17). Mais la variation se produit, pour les diacides, *en sens*

inverse : de β à α le réseau se dilate au lieu de s'écraser. S'il faut admettre que la molécule garde une longueur à peu près invariable, d'une variété cristalline à l'autre, l'angle aigu que fait son axe avec le plan de base se trouverait augmenté, de la phase β à la phase α , de plusieurs degrés ⁽¹⁾. Mais, faute d'avoir préparé des cristaux entiers de ces corps, nous ne pouvons préciser la valeur de ces angles. Il semble d'ailleurs qu'on observerait, d'un terme à l'autre, des fluctuations dans le phénomène : car ces acides ne se laissent qu'imparfaitement réduire aux cadres d'une série rigoureuse, où chaque paramètre varierait en proportion exacte du nombre d'atomes de carbone.

Ce polymorphisme produit une modification dans les *petites distances réticulaires* ; alors que, de la forme β à la forme α des monoacides, les deux anneaux intenses de Debye et Scherrer gardent un diamètre constant, on observe un changement pour les diacides.

Une autre différence importante entre ce dimorphisme et celui des monoacides concerne *la netteté des transitions observées*. Pour le terme en C^{14} , le passage se précise à moins de 10° près, comme pour les monoacides. Pour C^{17} , il s'échelonne sur plusieurs degrés. Avec les autres termes C^{13} et C^{15} , nous n'avons pu faire apparaître la forme α que dans le voisinage immédiat du point de fusion, et l'intensité du spectre correspondant demeure inférieure ⁽²⁾ à celle du spectre β . Faut-il voir en cette anomalie une particularité des échantillons examinés, due au mode de préparation ou à toute autre cause ? Faut-il croire à une viscosité plus grande dans le phénomène d'orientation des molécules, qui ne ferait apparaître qu'au bout de longtemps la forme α dans sa

(1) Nous observions cette variation d'angle, au chapitre précédent, sur l'acide glutarique ; mais alors, l'équidistance des plans parallèles à la base ne se trouvait pas modifiée dans les mêmes proportions.

(2) Le spectre α de l'acide en C^{15} apparaît très faiblement.

totalité? Nous n'avons pu le préciser. Mais il y a loin de cette allure individualiste des diacides à la suite régulière et continue des composés monocarboxyliques.

Enfin la comparaison des séries à une et deux fonctions acide met en évidence une quatrième divergence : alors qu'on n'observe pas de retour d'un monoacide α à la forme β dans les conditions ordinaires, cette *transformation inverse* peut se réaliser au contraire pour les diacides (C^{11} par exemple) par refroidissement des films chauffés. Le facteur temps joue ici, comme nous l'avons signalé pour l'acide glutarique, un rôle important. Si la transformation pour C^{11} s'amorce rapidement (quelques heures) elle se poursuit ensuite très lentement : en plus d'une semaine, la même préparation conservait une proportion de microcristaux α très supérieure à celle qu'on pouvait observer dans le produit immédiatement extrait du flacon.

Le fait essentiel d'un dimorphisme s'observe donc d'une façon générale dans les deux séries des acides saturés normaux.

Tout essai d'interprétation théorique de ce phénomène paraît prématuré. Nous sommes encore trop mal renseignés sur la structure des réseaux cristallins et des molécules, dans ces composés organiques. La pluralité des formes cristallines ne paraît pas liée à la présence de la fonction acide, puisqu'on la retrouve dans l'étude des paraffines, des films de nitro-cellulose, etc. Elle ne demeure pas le privilège des longues chaînes, comme le prouve ce travail...

La contribution expérimentale que nous apportons devra s'étendre d'abord, se spécialiser dans l'étude individuelle de ces composés. Ce n'est qu'ensuite, dans un avenir lointain sans doute, qu'on pourra tenter l'explication d'ensemble du phénomène général de polymorphisme.

RÉSUMÉ

Sur les couches minces orientées des acides gras saturés, de nombreuses mesures ont été faites déjà aux rayons X (Piper, Malkin, Austin, Francis, de Boër, Thibaud, Trillat, etc.) qui ont mis en évidence une pluralité de distances réticulaires. De Boër, puis Thibaud, ont insisté sur un facteur essentiel de ce polymorphisme, la température. Récemment, Caspari a trouvé pour un terme de la série des diacides (acide azélaïque) une double forme cristalline.

Nous avons repris et continué ces recherches pour les deux séries à une et à deux fonctions acide.

I. — Série des monoacides.

1. Couches minces orientées. — Sur les acides pairs depuis C^{12} (acide laurique) jusqu'à C^{18} (acide stéarique) nous avons mesuré *deux périodes principales de stratification* dont les valeurs sont en bon accord avec les mesures antérieures, et qui correspondent à deux formes cristallines, α et β , de ces acides. Lorsqu'on chauffe une couche mince, le passage de la forme β à la forme α s'opère à une température fixe, dite *point de transition*. Nous avons mesuré, pour les acides cités, ces points de passage et vérifié que la courbe que dessine leur variation à même allure générale que celle des points de fusion.

2. Cristaux entiers. — On retrouve entre les plans (001) des cristaux d'acides gras des intervalles α et β comme entre les strates des couches orientées; nous en avons même, dans

un cas (acide myristique), rencontré un troisième, correspondant à une forme γ .

Nous avons fait l'étude cristallographique des formes α et β pour deux de nos acides, expliquant ainsi une divergence entre des travaux antérieurs sur deux termes de la même série.

Nous avons aussi déterminé les températures de transition des cristaux entiers de la forme β à la forme α , et montré que la courbe qui traduirait ces mesures est très différente de celle qui correspond aux couches microcristallines orientées.

II. — Série des diacides.

1. Acides malonique, succinique et glutarique. — Pour chacun de ces acides nous avons décelé une forme nouvelle α de haute température, différente de la forme β exclusivement étudiée jusque-là par les cristallographes.

Nous avons fait l'étude aux microscope et aux rayons X de ces formes nouvelles et des transitions d'une variété à l'autre : il nous a fallu transformer les appareils spectrographiques usuels, pour les adapter aux conditions de ces recherches : importance prépondérante de la température, conformation médiocre des cristaux...

Pour l'acide succinique, nous avons complété les mesures aux rayons X par la détermination de la densité α et la comparaison des indices de réfraction dans les deux formes.

Ces mesures nous ont permis d'entrevoir certaines modifications de la structure cristalline et moléculaire de nos acides.

2. Termes supérieurs. — Enfin nous avons mis en évidence ce dimorphisme fonction de la température dans les couches microcristallines orientées de quelques acides supérieurs à nombre impair d'atomes de carbone, où il n'avait pas été décelé jusqu'ici. Nous avons mesuré l'épaisseur des strates

qui correspondent aux formes α et β et, pour deux des acides étudiés, le point de transition.

Malgré quelques différences notables, — concernant par exemple le sens de la variation du réseau lorsqu'on passe d'une forme cristalline à l'autre — ce phénomène est analogue par ses caractères essentiels au dimorphisme des monoacides.

Toute cette étude prouve donc finalement la généralité, dans la série des acides saturés normaux à une ou deux fonctions acide, du phénomène de polymorphisme en fonction de la température. Nous serons satisfait si notre modeste contribution expérimentale peut être utile, quelque jour, à la solution d'un problème de plus large envergure, le problème des équilibres et des énergies dans les réseaux cristallins.

Ce nous est une joie d'exprimer en terminant notre reconnaissance : à M. Maurice de Broglie, d'abord, qui voulut bien suivre et encourager ces recherches, et leur ouvrir, en son laboratoire, les facilités expérimentales les plus larges ; à M. Jean Thibaud, qui nous initia aux secrets des structures organiques et demeura notre constant recours dans les difficultés ; à M. le Professeur Ch. Mauguin, qui réserva toujours le plus complaisant accueil à nos questions, souvent importunes, de cristallographe inexpérimenté ; à M. l'abbé Gaudefroy, professeur à l'Institut Catholique ; à M. Th. v. Hirsch ; à ceux qui nous ont procuré les acides étudiés, Mme Ramart-Lucas et M. Grünfeld en Sorbonne, M. P. Chuit à Genève. Nous nous reprocherions d'oublier MM. Wyard et Goldstaub, assistants de M. Mauguin — et M. Coulon, mécanicien du laboratoire, dont l'habileté technique nous fut précieuse dans la réalisation des appareils.

APPENDICE AU CHAPITRE II

La troisième forme cristalline γ des monoacides (couches orientées).

Nous avons signalé, à propos d'une lame cristalline d'acide myristique, l'existence d'une troisième forme γ aux caractères suivants : la période de stratification est plus grande que pour la forme β ; un chauffage approprié fait disparaître la forme γ au profit de la forme α ; la température de transition est supérieure à celle qui correspond au passage $\beta \rightarrow \alpha$.

Une expérience récente nous a mis en présence de cette forme γ dans une couche orientée d'acide palmitique ⁽¹⁾. L'acide, qui appartenait primitivement à la forme α , a été dissous dans l'éther, et la solution évaporée dans un récipient refroidi : la poudre obtenue, orientée par pression sur une surface cylindrique, a fourni le spectre de la forme γ à peu près pur (épaisseur des strates : $41,0 \text{ \AA}$). En élevant la température, on observe le passage de la forme γ à la forme α au voisinage de 50° .

Un essai analogue à partir de l'acide stéarique α n'a donné que la forme β .

(¹) L'existence de cette forme a déjà été signalée dans les préparations orientées des acides palmitique et stéarique ; les auteurs (PIPER, DE BOËR, FRANCIS, etc.) l'appellent en général forme A. DE BOËR avait observé son passage à la forme α aux environs de 50° .

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

**La formation des germes cristallins
dans les milieux amorphes.**

VU ET APPROUVÉ :

Paris, le 31 mai 1932.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,
CH. MAURAIN.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Paris, le 31 mai 1932.

Le Recteur de l'Académie de Paris,
S. CHARLÉTY.

